

PHYSICAL ROOM  
GENERAL LIBRARY  
UNIV. OF MICH.

# ANNALEN DER PHYSIK

GEGRÜNDET 1799 DURCH F. A. C. GREN  
UND FORTGEFÜHRT DURCH L. W. GILBERT,  
J. C. POGGENDORFF, G. u. E. WIEDEMANN,  
P. DRUDE

VIERTE FOLGE  
BAND 81 HEFT 3  
DER GANZEN REIHE 386. BANDES 3. HEFT

KURATORIUM:  
M. PLANCK, E. WARBURG

UNTER MITWIRKUNG  
DER DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT  
HERAUSGEGEBEN VON

W. WIEN UND M. PLANCK

MIT DEM BILDNIS VON G. WIEDEMANN



LEIPZIG

VERLAG VON JOHANN AMBROSIOUS BARTH

Bestellungen auf die „Annalen“ werden von allen Buchhandlungen und der Verlagsbuchhandlung entgegengenommen. Im Jahre 1926 erscheinen die Bände 79, 80 und 81 à 8 Hefte. Der Abonnementspreis beträgt pro Band Rm. 20.— zuzüglich Rm. —.80 für Porto bei direkter Zusendung für das Inland und Rm. 1.60 für das Ausland.

Redaktionsschluß am 17. September 1926.

# Inhalt

	Seite
1. K. Zuber. Beitrag zur Kenntnis der Verzögerungszeit bei der Funkenentladung . . . . .	205
2. Erwin Lehrer. Über die magnetische Suszeptibilität der Gase und ihre Abhängigkeit von Druck und Temperatur . . .	229
3. W. Busse. Die Größenverteilung von Ionen in Gasen . . .	262
4. E. Fues. Zur Intensität der Bandenlinien und des Affinitätspektrums zweiatomiger Moleküle . . . . .	281
5. E. Gehrecke und L. Janicki. Die Feinstruktur von Xenon- und Kryptonlinien . . . . .	314

Die Redaktion der Annalen wird von den umseitig genannten Herren besorgt. Den geschäftlichen Teil hat Herr Geh. Hofrat Prof. W. Wien übernommen, an den auch Manuskripte zu senden sind. Seine Adresse ist: **München, Kolberger Straße 16.**

Es wird gebeten, die Manuskripte **druckfertig** einzuliefern und in den Korrekturen den beim Druck für sie verwendeten Raum nicht zu überschreiten.

Für die Aufnahme von Dissertationen gelten besondere Bedingungen, welche vom Verlag bekannt gegeben werden.

Die Verlagsbuchhandlung liefert 100 **Sonderabdrücke** jeder Arbeit kostenfrei. Falls ausnahmsweise mehr gewünscht werden, so muß dies bei Rücksendung des ersten Korrekturbogens an die Druckerei auf dessen erster Seite bemerkt werden. Alle anderen, die Sonderabdrücke betreffenden Mitteilungen bittet man an die Verlagsbuchhandlung zu richten.

Mitglieder der Deutschen Physikalischen Gesellschaft können die Annalen zu einem Vorzugspreis beziehen.

**Anderweitiger Abdruck** der für die Annalen bestimmten Abhandlungen oder Übersetzung derselben innerhalb der gesetzlichen Schutzfrist ist nur mit Genehmigung der Redaktion und Verlagsbuchhandlung gestattet.

Die **Zeichnungen** sind in möglichst sorgfältiger Ausführung den Abhandlungen auf besonderen Blättern beizulegen (nicht in das Manuskript selbst einzuzeichnen). Da die Figuren fortan möglichst in den Text eingefügt werden sollen, ist die Stelle des Manuskriptes recht genau anzugeben, wo sie hingehören.

**Zitate** sind am Rande oder unten auf den Seiten des Manuskriptes (nicht in dem Text selbst) und zwar möglichst in der in den „Fortschritten der Physik“ üblichen Form mit Angabe des Namens und Vornamens, der Band-, Seiten- und Jahreszahl aufzuführen.

l  
e  
t  
s  
a  
-  
e  
-  
t  
L.  
n  
-  
n  
u  
es  
n  
s,



*J. Widmann*

geb. 2. 10. 1836.



## ANNALEN DER PHYSIK

## VIERTE FOLGE. BAND 81

1. *Beitrag zur Kenntnis der Verzögerungszeit  
bei der Funkenentladung;*  
von K. Zuber

## Einleitung

§ 1. Wie in einer früheren Arbeit<sup>1)</sup> nachgewiesen wurde, ist die Größe der Verzögerungszeit (V.Z.) bei der Funkenentladung dem Zufall unterworfen. Erst die mittlere V.Z. liefert eine für die speziellen Entladebedingungen charakteristische Größe: Ihr reziproker Wert  $\alpha$ , multipliziert mit  $dt$ , ist nämlich die Wahrscheinlichkeit dafür, daß in dem kleinen Zeitintervall  $dt$  der Funke überschlägt. Zweck dieser Mitteilung ist, zu zeigen, in welcher Weise  $\alpha$  von den Versuchsbedingungen abhängt.

§ 2. Die Überlegungen, die leitend für die Auswahl der Experimente waren, seien hier kurz skizziert:

In der Funkenstrecke werden durch Einwirkung eines äußern radioaktiven Präparats primäre Elektrizitätsträger erzeugt. Dieser Vorgang soll mit Holm<sup>2)</sup> Initialionisation genannt werden. Liegt an den Elektroden eine genügend große Spannungsdifferenz, so wird der Sättigungsstrom fließen. Mit wachsender Spannung tritt wegen der beginnenden Stoßionisation ein Vermehrungsprozeß der Initialionen ein, der bei einer bestimmten Spannung, dem Funkenpotential, zu einer Instabilität des Stromdurchgangs führt.

Wir setzen einerseits  $\alpha$  proportional der Zahl der Initialionen  $J$  in einem noch näher zu definierenden Raume, andererseits proportional der Wahrscheinlichkeit, daß aus einem Initialion die obengenannte Instabilität eintritt. Es scheint schwer zu sein, hierfür die notwendigen Bedingungen exakt angeben zu können, da wir über die Einzelvorgänge bei der

1) K. Zuber, Ann. d. Phys. 76. S. 231. 1925.

2) R. Holm, Physik. Ztschr. 25. S. 497. 1924.

Ausbildung des Funkens noch zu wenig unterrichtet sind. Doch seien hier folgende, ganz rohe Überlegungen mitgeteilt:

Die Wahrscheinlichkeit  $w_\lambda d\lambda$  dafür, daß von einem Ion eine freie Weglänge zwischen  $\lambda$  und  $\lambda + d\lambda$  zurückgelegt wird, ist gegeben durch

$$w_\lambda \cdot d\lambda = \frac{1}{A} f_1 \left( \frac{\lambda}{A} \right) d\lambda,$$

wo  $A$  die mittlere freie Weglänge bedeutet. Damit beim Stoß Ionisation erfolgt, wird das Ion eine minimale freie Weglänge  $\lambda_P$  in Richtung des Feldes zurücklegen müssen, wobei

$$\lambda_P = P \cdot \frac{L}{V}.$$

Hier bedeutet:  $V$  die Spannungsdifferenz an den Elektroden der Plattenfunkenstrecke,  $L$  den Elektrodenabstand,  $P$  das Ionisationspotential. Da ferner  $A = \frac{k'}{p}$  ist, wo  $p$  der Gasdruck und  $k'$  eine Konstante ist, erhält man für

$$\frac{\lambda_P}{A} = k \cdot \frac{p L}{V} \quad \text{wo} \quad k = \frac{P}{k'}.$$

Das Integral  $\int_{\lambda_P}^{\infty} w_\lambda d\lambda$  gibt uns dann die Wahrscheinlichkeit

dafür, daß ein Ion eine freie Weglänge größer oder gleich  $\lambda_P$  zurücklegt und somit die für die Ionisation nötige Energie längs einer freien Weglänge in Richtung des Feldes erhalten kann. Wir machen nun, ähnlich wie in der Townsendschen Theorie der Stoßionisation<sup>1)</sup> die Annahme: Bei jedem Stoß verliert das Ion seine ganze Energie: war sie größer oder gleich  $P$  Volt, so tritt stets Ionisation des gestoßenen Gasmoleküls ein.

Um der Tatsache gerecht zu werden, daß das Funkenpotential eine sehr scharf definierte Größe ist, verlangen wir, daß stets gelten soll

$$\lambda_P \leq \lambda_{\max},$$

damit der Funken einsetzen kann. Dabei gelte das Gleichheitszeichen beim Funkenpotential  $V_0$ , also

$$\lambda_{\max} = P \cdot \frac{L}{V_0}.$$

1) Vgl. z. B. J. Franck u. G. Hertz, Verh. d. D. Phys. Ges. 16. S. 12. 1914.

Dadurch ist  $\lambda_{\max}$  numerisch festgelegt. Diese Größe besitzt rein phänomenologischen Charakter.

Wir setzen nun

$$\alpha \sim f_2,$$

wobei

$$f_2 = \int_{\lambda_P}^{\lambda_{\max}} w_{\lambda} d\lambda.$$

Wir integrieren nicht bis  $\infty$ , d. h. über alle ionisierenden freien Weglängen, sondern nur bis  $\lambda_{\max}$ . Dadurch wird erreicht, daß  $\alpha$  nur für Spannungen  $> V_0$  einen von Null verschiedenen positiven Wert annimmt.

Ist  $\Delta\lambda = \lambda_{\max} - \lambda_P$  klein, so erhält man

$$f_2 = f_1 \left( \frac{\lambda_{\max}}{\Delta} \right) \cdot \left| \frac{\Delta\lambda}{\Delta} \right|.$$

Da  $\lambda_P$  dem Werte  $V$ ,  $\lambda_{\max}$  dem Werte  $V_0$  entspricht und  $V = V_0 + \Delta V$  ist, erhält man für

$$\left| \frac{\Delta\lambda}{\Delta} \right| = k \cdot \frac{p \cdot L}{V_0^2} \cdot \Delta V,$$

somit

$$(1) \quad \alpha \sim J \cdot k \cdot f_1 \left( k \frac{p \cdot L}{V_0} \right) \cdot \xi,$$

wo  $\xi$  abkürzungsweise für  $\frac{p \cdot L}{V_0^2} \cdot \Delta V$  steht.

Es ist noch einiges über die Größe  $J$  zu sagen. Als Funkenstrecke wählen wir eine Plattenfunkenstrecke. Die Entladung wird dann oberhalb des Minimumpotentials im homogenen Teil des Feldes sich ausbilden. Der Querschnitt des homogenen Teiles sei  $q$ : wir nennen ihn kurz Funkenquerschnitt. Da wir nach Versuchen von E. Meyer<sup>1)</sup> wissen, daß das Funkenpotential von  $q$  in weitgehendem Maße unabhängig ist, setzen wir

$$\alpha \sim q.$$

Ferner soll  $J$  der Stärke  $R$  der auffallenden radioaktiven Strahlung und der Zahl der Gasmoleküle, die in einem Zylinder von der Grundfläche  $1 \text{ mm}^2$  und der Höhe  $L$  enthalten sind, proportional sein. Also

$$J \sim R \cdot p \cdot L \cdot q.$$

1) Edgar Meyer, Ann. d. Phys. 58. S. 297. 1919, vgl. § 35.

Mit andern Worten, wir setzen  $J$  proportional dem Sättigungsstrom, der durch Volumenionisation der Funkenstrecke erzeugt wird. Als Schlußausdruck erhalten wir somit

$$(2) \quad \alpha = C \cdot R \cdot q \cdot p \cdot L \cdot f_1 \left( k \cdot \frac{p \cdot L}{V_0} \right) \cdot \xi.$$

Dabei ist  $C$  eine Konstante.

In unserer Formel hängt  $\alpha$  nur von  $p \cdot L$  ab, falls  $R$  und  $q$  konstant gehalten werden. Mit andern Worten: Das Paschen'sche Gesetz würde auch für die V.Z. gelten. Es sollte ferner möglich sein, durch Messung der V.Z. die Verteilung der freien Weglängen der stoßenden Elektrizitätsträger zu ermitteln, die ja durch die Funktion  $f_1$  gegeben ist.

#### Versuchstechnisches

§ 3. Die meisten der in dieser Arbeit mitgeteilten Versuche wurden mit der früher beschriebenen, die V.Z. automatisch registrierenden Apparatur<sup>1)</sup> ausgeführt. Sie ist dadurch charakterisiert, daß während der Verzögerungsperiode die Überspannung konstant gehalten wird. Im folgenden wird sie kurz mit Anordnung  $A$  bezeichnet werden.

Die Funkenstrecke war stets über einen Kommutator an die Spannungsbatterie angeschlossen. Dadurch ist es ein leichtes, störende Polarisierungseffekte<sup>2)</sup> festzustellen. Als Blockkondensator wurde entweder eine Glimmerkapazität von 0,01 MF oder ein Drehkondensator benutzt. Es ist dabei zu beachten, daß der Blockkondensator nicht zu klein gewählt wird. Erhöht man nämlich nach Ablauf der Ruhezeit das Potential um  $dV$  Volt, so wird die Elektrodenspannung nur um

$$dV^* = dV \cdot \frac{1}{1 + \frac{c}{C}}$$

größer. Dabei bedeutet  $c$  die Kapazität der Funkenstrecke,  $C$  diejenige des Blockkondensators. Die Potentialerhöhung verteilt sich ja auf die beiden hintereinander geschalteten Kapazitäten  $c$  und  $C$ .  $dV^*$  kann leicht elektrometrisch gemessen werden. Auch weil während der V.Z. ein Strom fließt,

1) K. Zuber, a. a. O.

2) K. Zuber, a. a. O.

der den Blockkondensator auflädt, ist es nicht ratsam, diesen zu klein zu wählen.

§ 4. Der kleinere Teil der Messungen wurde mit einer etwas modifizierten Apparatur<sup>1)</sup> ausgeführt, die mit Anordnung *B* bezeichnet sei. Auch sie registriert automatisch die V.Z. Für sie ist charakteristisch, daß während der Verzögerungsperiode die Überspannung  $\Delta V$  in genau bekannter Weise variiert.

Wie aus v. Laues Mitteilung<sup>2)</sup> hervorgeht, gilt ganz allgemein

$$(3) \quad \alpha(t) = - \frac{d}{dt} \ln n_t^\infty.$$

Die Bedeutung von  $n_t^\infty$  ergibt sich aus  $n_t^\infty = \int_t^\infty n_t dt$ , wo  $n_t dt$  die Zahl der V.Z., ausgedrückt in Proz. der Gesamtzahl, ist, die in das Intervall  $t \rightarrow t + dt$  fallen.

Man hat also nur die Differentiation der Kurve  $\ln n_t^\infty$  graphisch oder rechnerisch auszuführen, um das zu jedem Zeitpunkt gehörige  $\alpha$  zu finden. Da  $\Delta V(t)$  gegeben ist, findet man leicht  $\alpha$  als Funktion  $\Delta V$ . Gleichung 3 kann noch etwas umgeformt werden:

$$\alpha(t) = - \frac{1}{n_t^\infty} \cdot \frac{d n_t^\infty}{dt} = \frac{n_t}{n_t^\infty} = \frac{N_t}{N_t^\infty}$$

da ja

$$n_t = \frac{N_t}{N}$$

$$n_t^\infty = \frac{N_t^\infty}{N}, \quad N = \sum N_t.$$

Dabei ist  $N_t$  dadurch gegeben, daß  $\mathfrak{N}_t = N_t \cdot \Delta t$  die Zahl der beobachteten V.Z. ist, die in das Intervall  $t - \frac{\Delta t}{2} \rightarrow t + \frac{\Delta t}{2}$  fallen.

Die Anordnung *B* eignet sich namentlich zur Bestimmung des funktionellen Zusammenhanges zwischen  $\alpha$  und  $\Delta V$ . Doch ist die Genauigkeit von  $\alpha$  für verschiedene  $t$ -Werte stark verschieden. Man erhält als relativen Fehler von  $\alpha$

1) Kurz beschrieben auf der Physikertagung in Karlsruhe, Jan. 1926.

2) v. Laue, Ann. d. Phys. 76. S. 261. 1925.

$$\frac{\delta \alpha}{\alpha} = \sqrt{\left(\frac{\delta N_t}{N_t}\right)^2 + \left(\frac{\delta N_t^\infty}{N_t^\infty}\right)^2}.$$

Für  $\delta N_t$  bzw.  $\delta N_t^\infty$  haben wir die wahrscheinlichen Fehler der Größen  $N_t$  bzw.  $N_t^\infty$  einzusetzen. Hierfür gilt bekanntlich

$$\delta N_t = 0,674 \sqrt{n_t(1-n_t)N} \quad \delta N_t^\infty = 0,674 \sqrt{n_t^\infty(1-n_t^\infty)N}.$$

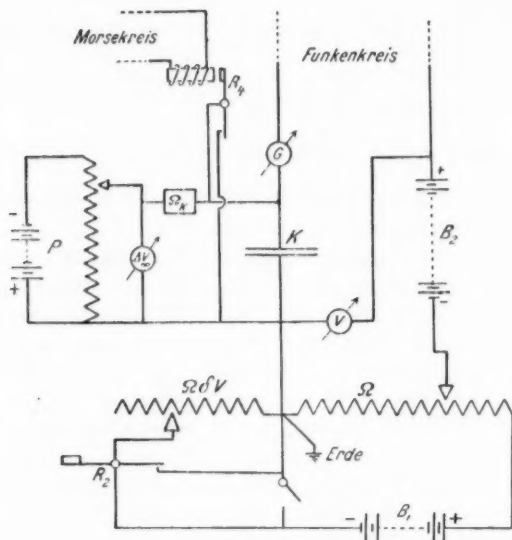


Fig. 1

Man erhält dann nach einigen Umformungen

$$\frac{\delta \alpha}{\alpha} = \frac{0,674}{\sqrt{N}} \cdot \sqrt{\frac{1-n_t}{n_t} + \frac{1-n_t^\infty}{n_t^\infty}}.$$

In den betreffenden Versuchen variierte  $\Delta V$  nach

$$(4) \quad \Delta V = \Delta V_\infty (1 - e^{-\gamma t}).$$

Experimentell wurde dies folgendermaßen ausgeführt: Zwischen Galvanometer und dem festen Punkt am Potentiometer  $\Omega$  war eine Glimmerkapazität  $K$  von 1 MF in den Funkenkreis eingeschaltet (Fig. 1). Die Potentiometeranordnung  $P$  mit dem

Voltmeter  $\Delta V_\infty$  ist mit der Kapazität  $K$  über einen Graphitwiderstand  $\Omega_K$  verbunden.

Parallel zur Kapazität liegt das Relais  $R_4$ , dessen Spulen vom Morsestrom durchflossen werden, das also mit Relais  $R_2$  und  $R_3$  der Anordnung  $A$  (Fig. 9 a. a. O.) in Serie ist.  $R_4$  ist so geschaltet, daß, während der Morsestrom fließt, also während der Verzögerungsperiode, die Kapazität  $K$  sich über  $\Omega_K$  langsam auflädt. Sobald der Funke einsetzt, wird die Kapazität entladen und bleibt kurz geschlossen, bis das Zeitrelais wieder den Morsestrom einschaltet. Als Blockkondensator diente hier stets die Glimmerkapazität von 0,01 MF. Alle übrigen Teile entsprachen der Anordnung  $A$ .

Die Konstante  $\gamma$  in Formel 4 wurde mit einem Einfadenelektrometer nach Elster und Geitel zu 11,2 sec bestimmt.

Der Nullpunktsfehler der Zeitmessung (vgl. § 7 a. a. O.) kann in der Anordnung  $B$  folgendermaßen bestimmt werden: Man schaltet die Kapazität  $K$  aus und registriert die V.Z. bei ganz nahem Präparat.

Die mit dieser Anordnung  $B$  erhaltenen Verteilungskurven der V.Z. besitzen alle die Form der Figg. 2a, 2b, 2c, je nachdem  $n_t$ ,  $n_t^\infty$ , oder  $\ln n_t^{1)}$  als Ordinate aufgetragen wird. Das ausgesprochene Maximum in der Kurve  $n_t$  wurde schon früher einmal erhalten (Figg. 3 und 5, a. a. O.) und der Grund dafür inkonstanten Entladebedingungen zugeschrieben, die damals namentlich durch Polarisationsseffekte an der Funkenstrecke bewirkt worden waren. Mauz und Seeliger<sup>2)</sup> beschreiben auch Kurven mit einem ausgeprägten Maximum bei endlichen  $t$ -Werten. Wieweit bei diesen Versuchen auf Konstanz der Entladebedingungen geachtet wurde, ist aus der Arbeit nicht zu ersehen. Da aber als Ordinate die relative Häufigkeit der V.Z. aufgetragen ist, müßten jedenfalls die Kurven alle gleiche Fläche haben, was nicht der Fall ist.

Tab. 1 gibt die zu Fig. 2 gehörenden Werte wieder.

1) Statt  $\ln n_t^\infty$  ist in der Fig. 2c  $n_t^\infty$  in logarithmischer Skala aufgetragen.

2) E. Mauz u. R. Seeliger, Physik. Ztschr. 26. S. 47. 1925.

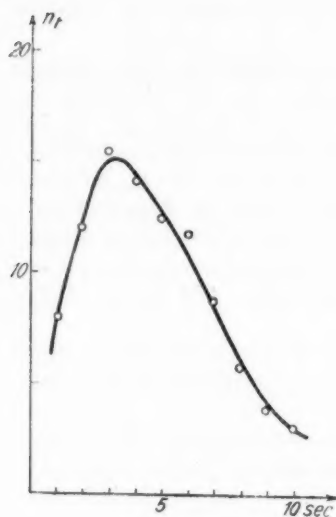


Fig. 2a

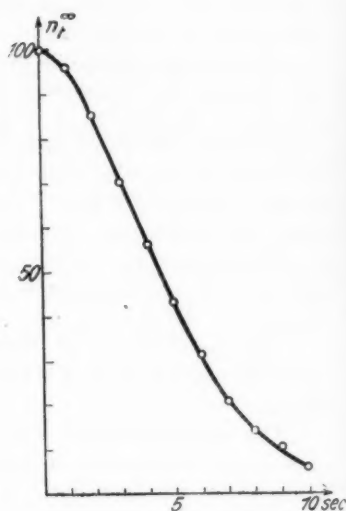


Fig. 2b

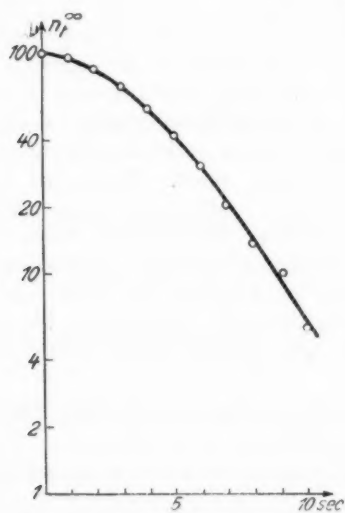


Fig. 2c



Tabelle 1

Versuch Nr. 131—132 6. und 10. November 1925  
 $p = 9,40 \text{ mm}$   $V = 726 \text{ Volt}$   $\Delta V_{\infty} = 34 \text{ Volt}$   $L = 5,03 \text{ mm}$   
 Funkenstrecke II  
 $N = 1145$

$t$	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
$\Delta V$	3,1	5,7	8,1	10,3	12,3	14,1	15,8	17,4	18,8	20		
$n_t \%$	8,08	11,9	15,5	14,2	12,5	11,8	8,8	5,8	3,93	3,05	1,49	1,13
$n_{\infty} \%$	95,7	85,1	70,5	56,1	42,8	30,8	20,7	13,8	9,9	5,7	3,2	1,9
$\alpha$	0,084	0,141	0,22	0,254	0,291	0,384	0,426	0,417	0,395	0,53	0,47	0,60
$\frac{\delta \alpha}{\alpha} \%$	6,8	5,4	4,8	5,2	5,8	6,2	7,6	9,6	11,6	14,0	19,6	23,6

Die Luft war einige Tage vor dem Versuch in die Apparatur eingelassen worden. Aus diesem Grunde können die Ergebnisse nur qualitativ mit den später angeführten verglichen werden (vgl. § 8).

Wie aus Tab. 1 deutlich ersichtlich, ist Anordnung  $B$  für mittlere  $\Delta V$  Werte (etwa 8 Volt in unserm Fall) am genauesten. Weitere Resultate mit Anordnung  $B$  werden in § 10 mitgeteilt werden.

§ 5. Es kamen folgende Funkenstrecken zur Anwendung:

F. Str. I: Die in § 12 der früheren Arbeit beschriebene Funkenstrecke ohne Ring. Durchmesser der Elektroden 21 mm.

F. Str. II: Die in Fig. 3 a gezeichnete Funkenstrecke. Die Ringe waren aus Bernstein, ausnahmsweise aus Ebonit. Die Daten sind

$$d_1 = 10,5 \text{ mm}$$

$$d_2 = 22 \text{ mm}$$

$$d_3 = 27 \text{ mm}$$

$$B = 0,7 \text{ mm}$$

F. Str. III: Fig. 3 b. Ihre Daten sind

$$d_2 = d_3 = 27 \text{ mm}$$

$$d_1 = 10,5 \text{ mm}$$

$$B = 0,7 \text{ mm}$$

Als Elektroden diente stets Messing. Ihre Flächen sind wiederum auf der Drehbank sorgfältig abgedreht worden.

Der Grund, warum die Ringe eingeführt wurden, ist der folgende: Wenn wirklich die Beziehung  $\alpha \sim q$  gilt, so dienen

die Ringe dazu den Wert  $q$  zu definieren. Würde man ohne Ringe messen, so würde  $q$  von  $\Delta V$  abhängen. In den Randteilen der ringlosen Funkenstrecke wird wegen der dort vorhandenen Inhomogenität des Feldes der Funke bei kleinen  $\Delta V$ -Werten nicht einsetzen können. Wird aber  $\Delta V$  genügend groß, so werden auch diese Gebiete für die Ausbildung der Entladung in Betracht kommen. Um diese Komplikation des funktionellen Zusammenhangs zu vermeiden, wurden die Ringe angewandt. Dabei haben sich Bernsteinringe besser bewährt, als solche aus Ebonit.

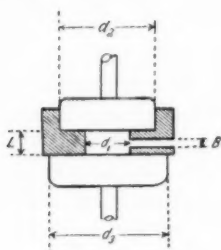


Fig. 3a

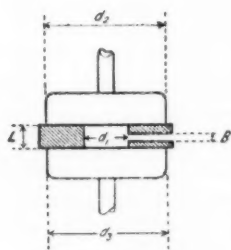


Fig. 3b

§ 6. Die Glasapparatur war im wesentlichen dieselbe wie in der früheren Arbeit. Doch war ihr Volumen bedeutend kleiner. Die bei der Druckmessung mit dem MacLeod auftretende Kompression konnte nicht nach dem Verfahren von E. Meyer<sup>1)</sup> unschädlich gemacht werden, da das Manometer die dazu nötige zweite Steigröhre nicht besaß. Sie wurde daher folgendermaßen bestimmt: Einmal wurde das Funkenpotential gemessen, wenn das Quecksilber bei Punkt  $X$  stand (vgl. Fig. 1 bei E. Meyer), dann, wenn es um  $h$  gehoben wurde. Aus der so erhaltenen Differenz der Funkenpotentiale, zusammen mit der bekannten Funkenpotentialkurve und dem gemessenen Elektrodenabstand ist es ein leichtes, die Kompression in der Apparatur zu bestimmen. Im folgenden wird stets der so korrigierte Druck angegeben werden.

§ 7. Die Initialionen in der Funkenstrecke wurden durch ein Mesothorpräparat erzeugt, dessen Stärke im Januar 1925

1) E. Meyer, Ann. d. Phys. 58. S. 302. 1919.

8,8 mg Ra Äquivalent war. Bei Messungen mit großen Zeitabständen wurde auf gleiches Datum umgerechnet, falls der Fehler mehr als 4 Proz. ausmachen würde. Zerfallskonstante  $\lambda = 0,103 a^{-1}$ .<sup>1)</sup>

§ 8. Für die definitiven Versuche ist immer ein guter Trockenheitsgrad der Luft angestrebt worden. Es hat sich nämlich gezeigt, daß bei feuchter Luft die Reproduzierbarkeit der mittleren V. Z. schlechter ist als bei trockener, namentlich bei Funkenstrecken mit kleiner Ringöffnung  $d_1$  (vgl. § 5). Als Trocknungsmittel diente eine  $P_2O_5$ -Röhre, der ein U-Rohr vorgeschaltet war. Das U-Rohr tauchte in flüssige Luft. Die Luft selbst wurde langsam durch eine Kapillare eingelassen.  $P_2O_5$ -Röhre und U-Rohr konnten durch Hähne von der übrigen Apparatur abgeschlossen werden. Während der Messung war der zur  $P_2O_5$ -Röhre führende Hahn geschlossen.

Bei vergleichenden quantitativen Versuchen ist ferner zu beachten, daß die Luft immer ungefähr gleichlang in der Apparatur gestanden ist, damit die von den Wänden abgegebene Feuchtigkeit immer gleich groß ist. Daher wurde nach jedem Einfüllen etwa eine Stunde mit abgeschlossener  $P_2O_5$ -Röhre gewartet. Längeres Warten gibt bereits merkliche Änderungen in  $\alpha$ , ohne wesentliche Funkenpotentialänderungen.<sup>2)</sup>

Es sei noch auf folgende Tatsache hingewiesen: Rechnet man die Größe  $T = pL/V_0^2$  aus für Werte  $pL$  des Intervalles 20—50, so sieht man (vgl. Tab. 2), daß sich  $T$  nur sehr wenig mit  $pL$  ändert.

Tabelle 2

$pL$	19,7	24,6	29,6	34,5	49,3
$\frac{pL}{V_0^2} \cdot 10^5$	9,05	9,12	9,15	9,07	9,05

( $V_0$  aus der Arbeit von E. Meyer<sup>3)</sup> entnommen,  $p$  in mm Hg,  $L$  in mm.)

Da  $T$  bei festem  $pL$  stark durch  $V_0$  beeinflusst ist (quadratisch in  $V_0$ ) und da der Feuchtigkeitsgehalt den Wert von  $V_0$

1) H. Landolt u. R. Börnstein, Aufl. 1923, Bd. I.

2) Ähnliche Beobachtungen teilt W. Braunbeck in einer Arbeit mit, die nach Beendigung dieser Untersuchungen erschienen ist. W. Braunbeck, Ztschr. f. Physik 36. S. 582. 1926.

3) a. a. O.

wesentlich verändert, kann  $T$  als Trockenheitsgrad des Gases aufgefaßt werden. Man braucht somit nicht die ganze Funkenpotentialkurve aufzunehmen, um bei zwei verschiedenen  $pL$ -Werten etwas über die Feuchtigkeit aussagen zu können.

Bei jedem Versuch wurde nach ungefähr 20 V. Z. das Funkenpotential neu kontrolliert. Dies Vorgehen dient einerseits als Kontrolle der Konstanz der Entladebedingungen, andererseits wird die  $\Delta V$ -Einstellung wegen der Wiederholung etwas genauer.

#### Versuchsergebnisse

§ 9. *Abhängigkeit von  $R$ .* Daß  $\alpha$  mit größer werdendem  $R$  wächst, konnte schon früher gezeigt<sup>1)</sup> werden. Doch wurde die zu erwartende Proportionalität zwischen  $\alpha$  und  $R$  nicht gefunden. Damals wurde  $R$  durch Verändern des Abstandes  $a$  zwischen Präparat und Funkenstrecke variiert. In den neuen Versuchen blieb  $a$  fest und die Stärke des Präparates wurde in genau bekanntem Maße verändert. Zur Verwendung gelangten sechs [gleichstarke Radiumpräparate zu je 6,6 mg Ra.<sup>2)</sup> Über die Resultate unterrichtet Tab. 3 und Fig. 4.<sup>3)</sup>

Tabelle 3

Versuch Nr. 92		27. II. 1925		Anordnung A			
		Funkenstrecke I					
$p = 3,8$ mm		$L = 4,95$ mm		$V_0 = 479$ Volt			
Luft nicht besonders vorgetrocknet							
Präparatzahl:		1	2	3	4	5	6
α	$a = 160$ cm $\Delta V = 10$ Volt	0,77	1,48	2,71	3,14	3,15	4,15
	$a = 80$ cm $\Delta V = 2$ Volt	0,37	0,65	1,2	1,46	1,8	2,55

Die Abweichungen von der Proportionalität sind, wie aus Fig. 4 ersichtlich ist, nicht systematisch und überschreiten auch nicht die für diesen Versuch zu erwartende Meßgenauigkeit, welche bedingt ist einerseits durch die relativ kleine Zahl von 100 V. Z. pro Einzelwert von  $\alpha$ , andererseits durch die große

1) a. a. O.

2) Hrn. Prof. Dr. K. W. Meissner habe ich für die Vermittlung der Präparate zu danken. Er hat auch in liebenswürdiger Weise die Stärke des Mesothorpräparats bestimmt.

3) Vgl. auch K. Zuber, Arch. d. sciences phys. et nat. (5) 7. 1925.

Feuchtigkeit der Luft (siehe § 8). Daß früher die Proportionalität nicht vorhanden war, kann man sich so erklären, daß  $R$  nicht mit  $1/a^2$  abnahm, weil die Bedingungen für dieses Gesetz nicht erfüllt waren (z. B. wegen auftretender Sekundärstrahlung<sup>1)</sup> an benachbarten Gegenständen.)<sup>2)</sup>

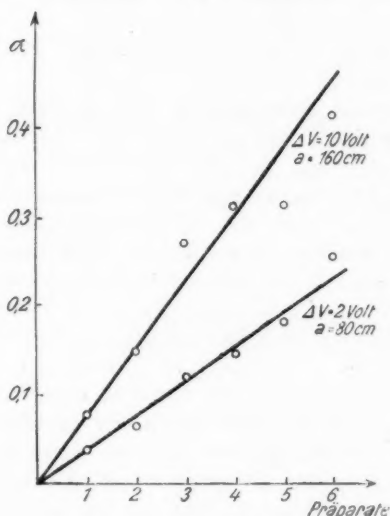


Fig. 4

§ 10. Zur Feststellung der Abhängigkeit zwischen  $\alpha$  und  $q$  kamen zwei Funkenstrecken mit verschiedenem  $d_1$  zur Anwendung. Über die Resultate orientiert Tab. 4.

1) V. F. Hess, Phys. Ztschr. 14. S. 610. 1913; 14. S. 1135. 1913.

2) W. Braunbeck hat in seiner kürzlich erschienenen Arbeit auch die Beziehung  $\alpha \sim R$  bestätigt, allerdings nur unter der Voraussetzung, daß  $\alpha \sim \Delta V$  sei. Er bemerkt ganz richtig, daß um  $R$  zu erhalten, die vom Präparat bewirkte Initialionisation zu vermehren ist um die natürliche Ionisation. Aus seiner Kurve erhält man aber als Äquivalent der natürlichen Ionisation die Strahlung von 0,28 mg Ra in der Entfernung von 100 cm. Rechnet man diesen Wert in Ionenpaare um, so erhält man mit einer Eveschen Zahl von  $4,10^9$  pro ecm und Sekunde 112 Ionenpaare, ein Wert, der die üblichen Werte (10–15) um vieles übertrifft.

Tabelle 4

 $p$  im Mittel = 9 mm Hg,  $L = 3,00$  mm

Versuchsnummer	$d_1$ in mm	$T \cdot 10^5$	$\bar{t}$ in Sek.	Bemerkungen	Gewicht	Mittel von $\bar{t}$
137a	10,54	8,94	2,6	schlecht	1	3,8
147	10,54	8,87	4,4	gut	3	
148	10,54	8,85	3,7	gut	3	
144	7,45	8,98	5,5	mäßig	2	9,0
149	7,45	8,89	11,2	gut	3	

In Kolonne „Bemerkungen“ ist angegeben, wie die Übereinstimmung der Verteilungskurve  $\ln n_i^\infty$  mit der approximierenden Geraden ist. Je nach deren Güte wurden den entsprechenden  $\bar{t}$ -Werten die angeführten Gewichte beigelegt. Die Versuche zeigen nicht die übliche Genauigkeit. Namentlich scheinen bei dem Ring mit  $d_1 = 7,45$  mm die Versuchsbedingungen unsauber gewesen zu sein, da, obschon die Verteilungskurven recht gut sind, sehr starke Abweichungen in den  $\bar{t}$ -Werten auftreten.

Die beiden Querschnitte verhalten sich wie 2 : 1; es müßte somit, falls  $\alpha \sim q$  wäre,  $\bar{t}_{10,54} : \bar{t}_{7,45} = 0,5$  sein. Mit den angegebenen Mittelwerten erhält man 0,42, eine Übereinstimmung, die jedenfalls bei der Genauigkeit der angeführten Versuche nur zufällig gut ist. Weitere Untersuchungen über den Querschnitteinfluß werden im hiesigen Institut ausgeführt.

Da  $p$  nach Formel 2 nicht nur die Initialionisation verändert, sondern auch die Entladebedingungen (d. h. das Verhältnis  $\lambda_{\max}/\lambda_A$ ), werden die dazugehörigen Experimente erst in § 12 mitgeteilt werden.

### § 11. Versuche über die Abhängigkeit von $\Delta V$ .<sup>1)</sup>

Tabelle 5

Versuch Nr. 100

20. Mai 1925.

Anordnung A

Funkenstrecke II

 $p = 11,2$  mm $L = 5,03$  mm $V_0 = 780$  Volt $T = 9,25 \cdot 10^{-8}$  $a = 160$  cmJeder  $\alpha$ -Wert aus ungefähr 150 V. Z. ermittelt.

$\Delta V$	2	3	5	7	10	20	50 Volt <sup>2)</sup>
$\alpha$	0,076	0,118	0,167	0,22	0,25	0,43	0,79

1) Vgl. auch K. Zuber, Arch. des sciences phys. et nat. (5) 7. 1925.

2) Die angegebenen  $\Delta V$ -Werte sind nach § 3 korrigiert.

Tabelle 5 (Fortsetzung)

Versuch 133 a u. b	21. November 1925
Anordnung B	Funkenstrecke II
$\Delta V_{\infty} = 34$ Volt	$p = 9,88$ mm
133 a $L = 5,03$ mm $V_0 = 720$ Volt	$T = 91,1 \cdot 10^{-8}$ N = 839
133 b $L = 3,00$ mm $V_0 = 556$ Volt	$T = 91,1 \cdot 10^{-8}$ N = 817

$t$	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$\Delta V$	3,1	5,7	8,1	10,3	12,3	14,1	15,8	17,4	18,8	20
$T \cdot \Delta V \cdot 10^4$	2,8	5,2	7,4	9,4	11,2	12,9	14,3	15,8	17,1	18,2
133 a $\left\{ \begin{array}{l} n_t \\ n_{\infty} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 8,7 \\ 97,0 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 14,8 \\ 84,9 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 16,4 \\ 68,0 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 14,9 \\ 52,7 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 12,2 \\ 39,0 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 8,7 \\ 27,4 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 6,9 \\ 20,7 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 6,2 \\ 13,8 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 3,15 \\ 8,6 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 2,1 \\ 6,0 \end{array} \right.$
$\alpha = \frac{n_t}{n_{\infty}}$	0,09	0,174	0,24	0,28	0,31	0,32	0,33	0,45	0,37	0,34
133 b $\left\{ \begin{array}{l} n_t \\ n_{\infty} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 8,8 \\ 96,6 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 16,3 \\ 81,4 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 18,6 \\ 66,4 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 16,1 \\ 46,8 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 12,1 \\ 32,8 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 8,9 \\ 21,6 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 6,1 \\ 14,0 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 3,6 \\ 9,7 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 2,7 \\ 7,0 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 2,5 \\ 4,4 \end{array} \right.$
$\alpha = \frac{n_t}{n_{\infty}}$	0,09	0,20	0,28	0,34	0,37	0,41	0,44	0,38	0,39	0,57

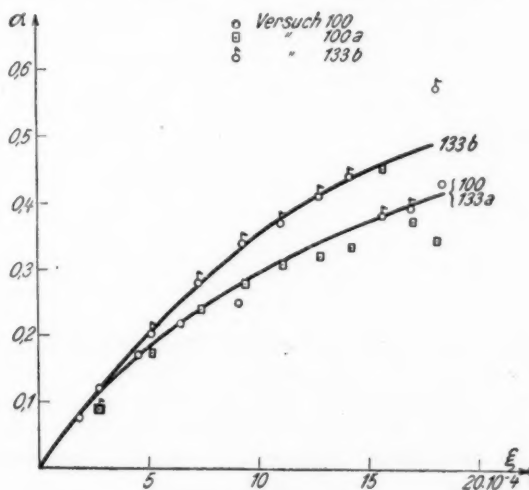


Fig. 5

Fig. 5 gibt die Resultate der Versuche 100, 133 a und b wieder. Die Proportionalität zwischen  $\Delta V$  und  $\alpha$  gilt nur für kleine Argumente. Wir setzen daher allgemeiner

$$(5) \quad \alpha = \kappa f(\xi) \quad (\kappa \text{ unabhängig von } \xi)$$

oder nach  $\xi$  entwickelt

$$\alpha = A\xi + B\xi^3 + \dots^1)$$

Begnügen wir uns mit den beiden ersten Gliedern, so erhält man aus 133b für

$$A = 4,2 \cdot 10^2, \quad B = -6,4 \cdot 10^7.$$

Zur Berechnung wurden die Wertepaare der Kurve 133b in Fig. 5

$\xi = 2,79 \cdot 10^{-4}$ ,  $\alpha = 0,117$ ;  $\xi = 11,2 \cdot 10^{-4}$ ,  $\alpha = 0,38$  benutzt.

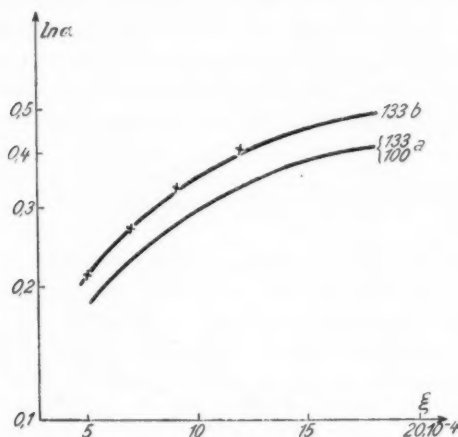


Fig. 6

Bestimmt man  $\alpha$  als Funktion von  $\xi$  für zwei verschiedene  $p$   $L$ -Werte, so erhält man, wenn

$$\alpha_1 = x_1 \cdot f(\xi_1), \quad \alpha_2 = x_2 \cdot f(\xi_2), \quad \frac{\alpha_1}{\alpha_2} = \frac{x_1}{x_2} \cdot \frac{f(\xi_1)}{f(\xi_2)}$$

oder, für zwei gleiche Argumente  $\xi$  (was durch passende Wahl der Überspannung erreicht werden kann)

$$\frac{\alpha_1}{\alpha_2} = \frac{x_1}{x_2} = \text{const},$$

d. h. trägt man  $\ln \alpha_1$  und  $\ln \alpha_2$  als Funktion von  $\xi$  auf, so muß,

1) Daß das quadratische Glied in  $\xi$  weggelassen wurde, ist rein zufällig. Man hätte es ebenso gut auch mitschreiben können.



falls die Struktur der Formel (5) richtig ist, die eine Kurve mit der andern durch bloße Verschiebung in der Ordinatenrichtung zur Deckung gebracht werden können. Wie Fig. 6 zeigt, ist dies recht gut möglich. Die mit einem Kreuz bezeichneten Punkte sind mit obigen Werten  $A$  und  $B$  berechnet. Es ist zu bemerken, daß man beinahe ebensogut  $\Delta V$  als Argument hätte nehmen können. Doch möchten wir  $\xi$  vorziehen, da wir uns dann wenigstens ein, wenn auch sehr grobes Bild von dem Einfluß der Überspannung machen können.

§ 12. Es seien noch die Versuche mitgeteilt, die zur Ermittlung der Funktion  $f_1$  dienen sollten. Zu diesem Zwecke wurde  $\alpha$  bei verschiedenen  $pL$ -Werten, aber konstantem  $\xi = 4,6 \cdot 10^{-4}$  ermittelt.

Tabelle 6

 Versuche 137—138  
Anordnung A

 Februar 1926.  
Funkenstrecke II

	$L = 5,03$	$L = 5,03$	$L = 5,03$	$L = 5,03$	$L = 3,00$
$p$	9,22	6,65	4,98	2,93	9,15
$pL$	46,4	33,5	25,0	14,7	27,4
$V_0$	707	603	521	413	546
$\frac{pL}{V_0} \cdot 10^3$	6,56	5,56	4,8	3,57	5,03
$\alpha$	0,161	0,150	0,134	0,159	0,194
$\frac{\alpha}{pL} \cdot 10^3$	3,47	4,48	5,36	10,8	7,18
$\frac{T}{pL} \cdot 10^5$	9,25	9,16	9,19	8,59	9,17
$T_M \cdot 10^5$	9,24	9,10	9,10	8,72	9,12

$T_M$  ist der Trockenheitsgrad, welcher der von E. Meyer<sup>1)</sup> gemessenen Funkenpotentialkurve entspricht. Jeder  $\alpha$ -Wert ist wieder aus ungefähr 150 V.Z. ermittelt worden, und zwar aus vier bis sechs verschiedenen Füllungen, so daß also der Druck  $p$ , sowie  $V_0$  und  $T$  Mittelwerte sind. Dies Verfahren wurde gewählt, um möglichst für alle  $pL$ -Werte einen gleichen, mittleren Trockenheitsgrad zu erhalten. Ob allerdings die mittlere Trockenheit im Falle  $pL = 14,7$  gleich war wie in den übrigen Fällen, läßt sich schwer sagen. Jedenfalls ist der zugehörige  $T$ -Wert kleiner als der entsprechende von E. Meyer,

1) E. Meyer, a. a. O.

so daß man vermuten möchte, daß die Luft in diesem Falle feuchter war, was ein zu großes  $\alpha$  ergeben würde. Nach Formel (2) sollte man, wenn man  $\ln \frac{\alpha}{pL}$  als Funktion des Argumentes  $\frac{pL}{V_0}$  aufträgt, den Verlauf der Funktion  $\ln f_1$  erhalten. In Fig. 7 ist dies geschehen. Auffällig ist einmal, daß der Wert, der mit der 3 mm Funkenstrecke erhalten wurde, bedeutend größer ist als der entsprechende für  $L = 5,03$  mm.

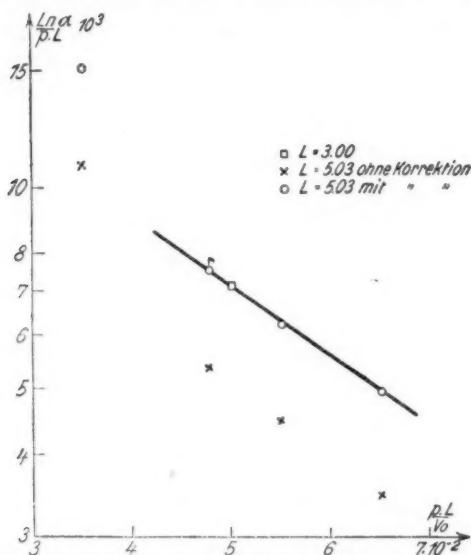


Fig. 7

Da die beiden Funkenstrecken in zwei verschiedenen, ungefähr 15 cm voneinander entfernten Gefäßen sich befanden, wäre es möglich gewesen, daß die Größe der auffallenden radioaktiven Strahlung bei beiden nicht die gleiche war. Ein Kontrollversuch zeigte aber, daß dies nicht zutraf. Somit scheint es, daß das Paschensche Gesetz für die V.Z. nicht gültig ist. Nach unsern Überlegungen kann es nur dann gelten, wenn bei verschiedenen  $pL$ -Werten der Funkenquerschnitt konstant bleibt. Es war nun bei den vorliegenden Dimensionen leicht möglich, daß die Öffnung des Ringes bei der 5,03 mm Funken-

strecke II etwas größer als der eigentliche Funkenquerschnitt ist. Der Durchmesser des homogenen Teils des Feldes brauchte dabei bloß 15 Proz. kleiner zu sein als der Durchmesser  $d_1$ , um die Diskrepanz herbeizuführen. Es wurden daher Versuche mit der Funkenstrecke III, die etwas homogener ist als II, angestellt. Die Resultate waren:

Versuch Nr. 140 4. III. 1926  $L = 5,03$   $pL = 25,02$   $V_0 = 522$  Volt

$$T = 9,19 \cdot 10^{-5} \quad \frac{pL}{V_0} = 4,79 \cdot 10^{-2} \quad \frac{\alpha}{pL} = 7,85 \cdot 10^{-2}.$$

Versuch Nr. 143 5. III. 1926  $L = 5,03$   $pL = 25,16$   $V_0 = 522$  Volt

$$T = 9,22 \cdot 10^{-5} \quad \frac{pL}{V_0} = 4,82 \cdot 10^{-2} \quad \frac{\alpha}{pL} = 7,5 \cdot 10^{-2}$$

Als Mittel somit  $\frac{\alpha}{pL} = 7,7 \cdot 10^{-2}$ . Dieser Punkt ist in Fig. 7 mit einem  $\delta$  bezeichnet. Ist also bei der F. Str. III die ganze Ringöffnung Funkenquerschnitt, dann sind alle mit der F. Str. II  $L = 5,03$  erhaltenen Werte mit dem Faktor  $\frac{7,5}{5,4} = 1,4$  zu multiplizieren, falls man sie mit den Werten der F. Str. II  $L = 3,00$  mm vergleichen will. Wir erhalten dann die in der Fig. 7 mit einem  $\circ$  bezeichneten Punkte. Wie ersichtlich liegen die Punkte für die beiden Funkenstrecken nun auf derselben Kurve, d. h. das Paschensche Gesetz gilt mit großer Wahrscheinlichkeit auch für die mittlere V. Z.

Die Punkte, die zu  $pL/V_0$ -Werten zwischen  $4,8$ — $6,5 \cdot 10^{-2}$  gehören, liegen recht gut auf einer Geraden. Dagegen ist der Wert für  $\frac{pL}{V_0} = 3,57 \cdot 10^{-2}$  etwa 30 Proz. zu groß. Der Grund hierfür ist vielleicht darin zu suchen, daß die Luft feuchter war als bei den andern Werten. ( $T < T_M$ , für übrige Punkte stets  $T > T_M$ .) Möglicherweise macht sich die Nähe des Minimumpotentials, bei dem unsere Überlegungen nicht gelten können, bereits bemerklich. Für das angegebene Intervall schreiben wir

$$f_1 = e^{-k \cdot \frac{pL}{V_0}}$$

und erhalten für  $k = 26$ . Aus Versuch 133 a, b findet man in guter Übereinstimmung  $k = 28$ , so daß wir als Mittel 27 erhalten. Wir kommen somit zum Ausdruck

$$(6) \quad \alpha = p \cdot l \cdot q \cdot e^{-27 \cdot \frac{pL}{V_0}} (a \xi + b \xi^3),$$

wo

$$a = \frac{A}{p \cdot l \cdot q \cdot e} \frac{27 \cdot p \cdot l}{V_0} = 6,78 \cdot 10^{-1}$$

$$b = \frac{B}{p \cdot l \cdot q \cdot e} \frac{-27 \cdot p \cdot l}{V_0} = -1,03 \cdot 10^5$$

vgl. § 11.

Die Formel mit den angeführten numerischen Werten gilt für ein Präparat von 9,5 mg Radium Äqu.<sup>1)</sup>, dessen Abstand von der Funkenstrecke 160 cm beträgt.

Tab. 7 gibt ein Urteil über die Leistungsfähigkeit der Formel. Aus der großen Zahl von Versuchen wurden nur diejenigen mit einem großen Trockenheitsgrad der Luft ausgesucht. Ferner war die Luft in diesen Versuchen immer etwa eine Stunde vor Beginn eingefüllt worden. Die Tabelle enthält  $\alpha_{\text{beob}}$  und  $\alpha_{\text{ber}}$ , ferner den beobachteten Trockenheitsgrad  $T$ , denjenigen nach E. Meyer  $T_M$ . Dabei sind für  $\alpha_{\text{beob}}$  folgende Korrekturen angebracht worden:

1. Wegen zu kleinem Funkenquerschnitt bei F. Str. II  $L = 5,03$  der direkt beobachtete Wert mit 1,4 multipliziert.
2. Veränderlichkeit des Präparates berücksichtigt.

Tabelle 7

Nr.	Datum	F. Str.		$p \cdot l$	$T \cdot 10^5$	$T_M \cdot 10^5$	$\xi \cdot 10^4$	$\alpha_{\text{beob}}$	$\alpha_{\text{ber}}$
		Art	$L$						
100	20. V. 25	II	5,03	56,4	9,25	9,2	4,6	0,25	0,24
100	"	"	"	56,4	9,25	9,2	9,25	0,38	0,43
100	"	"	"	56,4	9,25	9,2	18,5	0,64	0,48
108	24. VIII. 25	"	3,00	31,4	9,19	9,15	3,68	0,17	0,16
123	12. X. 25	"	"	10,5	7,35	7,86	3,68	0,22	0,15
127	14. X. 25	"	"	18,1	8,85	8,98	4,4	0,24	0,15
130	14. X. 25	"	"	26,3	9,35	9,18	4,68	0,18	0,18
136 A	13. XII. 25	"	5,03	45,5	9,34	9,15	4,67	0,24	0,25
136 B	13. XII. 25	"	"	9,73	7,55	7,72	4,2	0,22	0,13
136 D	13. XII. 25	"	3,00	5,8	5,33	5,42	4,0	0,20	0,09
139	7. II. 26	"	"	27,7	9,21	9,20	4,61	0,20	0,22

Die Übereinstimmung zwischen  $\alpha_{\text{beob}}$  und  $\alpha_{\text{ber}}$  ist für

1) Es hat sich leider erst zur Zeit der Korrektur herausgestellt, daß das Mesothorpräparat während der Meßperiode noch nicht im radioaktiven Gleichgewicht war. Der angegebene Wert für die Präparatstärke wird daher bloß auf etwa 10 Proz. genau sein.

$pL$ -Werte des Intervalls 26 bis 56 recht gut, für  $\xi$ -Werte bis etwa  $5 \cdot 10^{-4}$ .<sup>1)</sup>

§ 13. Wie aus § 2 hervorgeht, ist  $k = \frac{P}{k'}$ , wo  $k' = A \cdot p$  ist.

Nun sind bei der Art und den Voraussetzungen unserer Überlegungen  $P$  und  $k'$  Größen, welchen wir in unserer Formel nicht ihre strenge Bedeutung als Ionisierungsspannung bzw. mittlere freie Weglänge beim Druck 1 mm Hg zuschreiben dürfen. Dazu ist das Bild zu grob. Wir werden nur erwarten dürfen, daß der errechnete Wert  $k$  in der Größenordnung mit dem Werte der aus andern Beobachtungen bestimmt wurde, übereinstimmt. So findet z. B. Townsend<sup>2)</sup> auf Grund seiner Stoßtheorie  $k = 36,5$ . Aus der mittleren freien Weglänge eines Elektrons in Luft<sup>3)</sup>, und der Ionisierungsspannung (Sauerstoff 15,5, Stickstoff 16,9 Volt<sup>4)</sup>) erhält man  $k = \frac{16}{0,26} = 61$ .

Rechnet man sich den Sättigungsstrom<sup>5)</sup> aus, den 8 mg Ra im Abstände 160 cm in der F. Str. II mit  $L = 3,00$  mm erzeugt, so erhält man für einen Druck von 1 mm Hg 0,42 Ionenpaare pro Sekunde. Wir hatten für kleine  $\xi$  (Formel 1)

$$\alpha = cJ \cdot f_1 \left( \frac{pL}{V_0} \right) \cdot k \cdot \xi,$$

wo  $J$  die Zahl der Initialionen war. Vergleichen wir damit die Formel 6, so erhalten wir

$$cJ = \frac{3 \cdot 87 \cdot 6,8 \cdot 10^{-1}}{27} = 6,5$$

(da  $q = 87 \text{ mm}^2$  war), für  $c$  somit ungefähr 15. Allerdings ist der angegebene Wert für den Sättigungsstrom sicher zu

1) W. Braunbeck (a. a. O.) hat für  $pL = 126,6$ ,  $V_0 = 1226$   $\Delta V = 4$  Volt mit einem 5 mg starken Präparat in 158 cm Entfernung einen  $\alpha$ -Wert von 0,60 gefunden, entsprechend  $t = 1,68$  sec. Extrapoliert man unsere Formel für diese Bedingungen, so erhält man, bei  $q = 490$ ,  $\alpha = 0,45$ . Diese Übereinstimmung war um so weniger zu erwarten, als sich über den Feuchtigkeitsgrad bei Braunbeck nichts bestimmtes aussagen läßt. Auch sind seine Werte wegen der kleinen Versuchszahl sehr ungenau.

2) T. S. Townsend, Handbuch d. Radiologie Bd. I.

3) H. Landolt-R. Börnstein, Aufl. 1923.

4) R. D. Foote-F. L. Mohler, Origin of Spectra, 1922.

5) St. Meyer u. E. v. Schweidler, Radioaktivität, 1916.

klein, da für die Berechnung entsprechend unsern früheren Annahmen nur Volumionisation angenommen wurde.<sup>1)</sup>

§ 14. Nach unserem Ansatz in § 2 war

$$\alpha \sim \frac{1}{\Delta} \int_{\lambda_P}^{\lambda_{\max}} f_1 \left( \frac{\lambda}{\Delta} \right) \cdot d\lambda.$$

Experimentell wurde (§ 12) für  $f_1$  gefunden

$$f_1 = e^{-k \cdot \frac{P \cdot L}{V_0 + \Delta V}} = e^{-\frac{\lambda}{\Delta}}.$$

Setzt man diesen Wert in obiges Integral ein, so sieht man sofort, daß  $\alpha$  eine beschleunigt zunehmende Funktion von  $\lambda_{\max} - \lambda_P$  ist, da

$$\frac{d\alpha}{d(\lambda_{\max} - \lambda_P)} = - \frac{d\alpha}{d\lambda_P} \sim e^{\frac{\lambda_{\max} - \lambda_P}{\Delta}}.$$

Um festzustellen, ob nach unsern Ansätzen  $\alpha$  beschleunigt oder verzögernd mit  $\Delta V$  wächst, berücksichtigen wir, daß

$$\lambda_P = P \cdot \frac{L}{V_0 + \Delta V}, \quad \text{ferner} \quad \left[ \frac{d\lambda_P}{\alpha \Delta V} \right] = \frac{P \cdot L}{V_0^2 \left( 1 + \frac{\Delta V}{V_0} \right)}$$

falls  $\Delta V \ll V_0$ , und erhalten als Resultat

$$\frac{d\alpha}{d\Delta V} \sim e^{-\frac{P \cdot L}{\Delta \cdot V_0} \left( 1 - \frac{\Delta V}{V_0} \right)} \left( 1 - \frac{2 \Delta V}{V_0} \right).$$

Während dem der erste Faktor bewirkt, daß  $d\alpha/d\Delta V$  größer wird mit wachsendem  $\Delta V$ , erzielt der zweite gerade das umgekehrte. Zusammen ergibt sich eine schwache Abnahme von  $d\alpha/d\Delta V$  mit wachsendem  $\Delta V$ . Doch ist sie viel geringer als die beobachtete (vgl. Fig. 5). Aus Tab. 8 ist dies deutlich zu sehen. Nach Fig. 5 wurde aus Versuch 133 b graphisch  $d\alpha/d\Delta V$  für  $\Delta V = 0,5, 10, 15$  Volt ermittelt. Diese Werte sind in Kolonne 2 eingetragen, die nach obiger Formel berechneten in Kolonne 3. Dabei ist der Wert für  $\Delta V = 0$  willkürlich gleich 1 gesetzt worden.

1) Über die starke Veränderlichkeit der Eveschen Zahl vgl. z. B. V. F. Hess, Phys. Ztschr. 14. S. 610. 1913.

Tabelle 8

$\Delta V$	$\frac{d\alpha}{d\Delta V}$ (beob.)	$\frac{d\alpha}{d\Delta V}$ (ber.)
0	0,0435	1,000
5	0,0338	0,996
10	0,0243	0,993
15	0,0160	0,989

Die beobachtete Abnahme von  $d\alpha/d\Delta V$  mit wachsendem  $\Delta V$  kann somit nicht aus unserm Ansatz  $\alpha \sim \int_{\lambda_P}^{\lambda_{\max}} f_1 d\lambda$  folgen, wenn wir für  $f_1$  die empirisch gefundene Funktion  $e^{-\frac{\lambda}{A}}$  einsetzen.<sup>1)</sup>

Die  $\Delta V$ -Abhängigkeit kam in unserer Rechnung dadurch zustande, daß mit wachsender Überspannung eine immer größere Zahl von freien Weglängen mit Ionisation endigt, weil immer kleinere Weglängen dafür in Betracht kommen. Die errechneten Zuwächse sind aber zu groß, um die Beobachtungstatsachen wiedergeben zu können. Man könnte nun, um trotzdem im wesentlichen an unsern Überlegungen festzuhalten, z. B. die Annahme machen, daß im Mechanismus der Funkenbildung eine Bedingung existiert, die bewirkt, daß Weglängen  $\lambda_P$  um so ungünstiger für den Entladevorgang sind, je weiter sie von  $\lambda_{\max}$  entfernt sind. Es käme dies darauf hinaus, daß den verschiedenen Weglängen des Intervalls  $\lambda_{\max} - \lambda_P$  Gewichte beigelegt werden, die um so kleiner werden, je größer  $\lambda_{\max} - \lambda_P$  wird. Durch passende Wahl dieser Gewichtsfunktion kann dann erreicht werden, daß die empirisch gefundene  $\Delta V$ -Abhängigkeit herauskommt. Doch da man sonst keinen Anhaltspunkt für die Bevorzugung der  $\lambda_{\max}$  nahen Weglängen gegenüber den entfernten hat, möchten wir nicht weiter darauf eingehen. Schon begreiflicher wäre der Ansatz, der die Gewichtsfunktion  $g$  abhängig von der pro Weglänge zurückgelegten Potentialdifferenz  $v$  aufstellt, entsprechend etwa

1) Hr. Prof. Schrödinger hat mich freundlicherweise auf diesen Umstand aufmerksam gemacht und auch die nun folgenden Überlegungen angeregt, wofür ich auch an dieser Stelle meinen Dank aussprechen möchte.

den Versuchen von K. T. Compton und C. C. van Voorhis<sup>1)</sup> mit  $g = \text{const}$  ( $v - P$ ), wo  $P$  die Ionisierungsspannung. Führt man dies aus, so kommt man im wesentlichen zu der  $\Delta V$ -Ab-

hängigkeit, die sich aus  $\alpha \sim \int_{\lambda_P}^{\lambda_{\max}} e^{-\frac{\lambda}{A}} d\lambda$  ergibt.

Zusammenfassend kann man sagen, daß unser Bild die Druckabhängigkeit der mittleren V. Z. recht gut wiedergibt, dagegen ein falsches  $\Delta V$ -Gesetz nach sich zieht.

#### § 15. Zusammenfassung:

1. Es wird eine Schaltung beschrieben, die erlaubt, aus einer einzigen Verteilungskurve die Abhängigkeit  $\alpha$  von  $\Delta V$  zu ermitteln. Die Genauigkeit der so erhaltenen Werte wird näher untersucht.

2. Experimentell wird eine Formel aufgestellt, die zur Berechnung von  $\alpha$  dient. Sie gilt recht gut für  $\Delta V$  unter 10 Volt, falls  $26 < pL$  mm·mm Hg. Voraussetzung ist dabei ein ganz bestimmter, näher definierter Trockenheitsgrad der Luft.

Hrn. Prof. Dr. Edgar Meyer habe ich für sein Interesse und für die Überlassung der nötigen Apparate meinen Dank auszusprechen.

Zürich, Physikal. Institut der Universität.

1) K. T. Compton u. C. C. van Voorhis, Phys. Rev. 26. S. 436. 1925.

(Eingegangen 24 Juni 1926)



## 2. *Über die magnetische Suszeptibilität der Gase und ihre Abhängigkeit von Druck und Temperatur;* *von Erwin Lehrer*

(Tübinger Dissertation)

### Problem

Anlaß zu den im folgenden mitzuteilenden Untersuchungen gab eine von A. Glaser<sup>1)</sup> gefundene Anomalie der Suszeptibilität der diamagnetischen Gase Kohlensäure, Stickstoff, Kohlenoxyd und Wasserstoff: bei abnehmendem Druck soll von einem für jedes Gas charakteristischen Druck an die spezifische Suszeptibilität zunehmen und sich bei sehr tiefen Drucken etwa dem dreifachen Werte nähern. Es sollte untersucht werden, ob diese theoretisch schwer zu verstehende Erscheinung auch mit völlig anderer Methode beobachtet wird.

Zur Bestimmung der Suszeptibilität von Gasen sind zwei prinzipiell verschiedene Methoden vorhanden: 1. die Messung der Kraft im inhomogenen Felde auf das in einem Gefäß enthaltene Gas oder auf einen im zu untersuchenden Gas befindlichen Probekörper. Es ist dies die klassische Methode von Faraday<sup>2)</sup>, Becquerel<sup>3)</sup>, auch von A. Glaser verwendet. 2. Die Steighöhenmethode von Quincke<sup>4)</sup> im homogenen Felde: Die Kraft auf die Grenzfläche zweier Medien (Gas und Flüssigkeit) ist der Differenz der Volumsuszeptibilitäten proportional. Bauer und Piccard<sup>5)</sup> haben diese Methode so modifiziert, daß sie Kohlensäure gegen Sauerstoff im homogenen Felde diffundieren ließen und die zwischen den beiden Gasen außerhalb des Feldes sich einstellende Druck-

1) A. Glaser, Ann. d. Phys. 75. S. 459. 1924; 78. S. 641. 1925.

2) M. Faraday, Exp. Res. 3. S. 497.

3) E. Becquerel, Ann. de Chim. et de Phys. (3) 28. S. 321. 1850.

4) G. Quincke, Wied. Ann. 34. S. 401. 1888.

5) E. Bauer u. A. Piccard, Journ. de Phys. (6) 1. S. 97. 1920.

differenz mit einem Manometer bestimmten. Wills und Hector<sup>1)</sup> brachten das zu untersuchende Gas mit einer Lösung eines paramagnetischen Salzes ins magnetische Gleichgewicht. Auf diese Weise haben Bauer und Piccard bzw. Wills und Hector den Nachteil der Steighöhenmethode beseitigt, welcher in der großen Differenz der Volumsuszeptibilitäten von Gas und Flüssigkeit bedingt ist.

Die hier ausgearbeitete Methode greift auf die Steighöhenmethode in der von Bauer und Piccard angewandten Form zurück. Statt die Kraft auf die Grenzfläche zweier Gase zu messen, wird die Kraft auf die Grenzfläche zwischen zwei verschiedenen Dichten desselben Gases manometrisch bestimmt.

#### Methode

Durch das Interferricum eines Magneten ist horizontal ein Rohr  $ABC$  geführt (Fig. 1). Bei Erregung des magnetischen

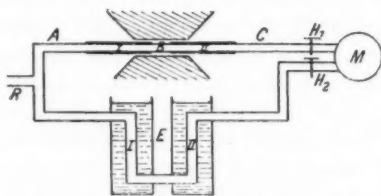


Fig. 1. Schematische Übersicht der Apparatur

Feldes treten Druckdifferenzen zwischen  $B$  und  $A$  bzw.  $C$  auf, welche gleich sind. Wird aber das Stück  $AB$  des Rohres auf der Temperatur  $T_1$ ,  $BC$  auf der Temperatur  $T_2$  ( $T_1$  größer als  $T_2$ ) gehalten, so sind die durch das Magnetfeld zwischen  $B$  und  $A$  bzw.  $C$  hervorgerufenen Druckdifferenzen nicht mehr gleich. Es tritt also zwischen den Enden des Rohres eine Druckdifferenz auf. Diese wirkt auf das hochempfindliche Manometer  $M$ , das mittels der später zu besprechenden Anordnung  $E$  absolut geeicht werden kann. Aus der so meßbaren Druckdifferenz wird die Suszeptibilität bei verschiedenen Drucken ermittelt.

1) A. P. Wills und L. G. Hector, Phys. Rev. (2) 23. S. 209. 1924; L. G. Hector, Phys. Rev. (2) 24. S. 418. 1924.

## Theorie

Die Berechnung der zwischen  $A$  und  $C$  auftretenden Druckdifferenz wird unter Annahme der Unabhängigkeit der spezifischen Suszeptibilität der diamagnetischen Gase von der Temperatur innerhalb des benützten Temperaturintervalles, bzw. unter der Annahme der Gültigkeit des Curieschen Gesetzes für paramagnetische Gase durchgeführt. Befindet sich ein *diamagnetisches* Gas in einem Magnetfelde  $H$  Gauss, so ist die Druckdifferenz zwischen dem gegen den feldfreien Raum

$$(1) \quad \Delta p = \int \kappa H \cdot \frac{\partial H}{\partial s} \cdot ds,$$

wenn mit  $\kappa$  die Volumsuszeptibilität bezeichnet wird. Ist diese überall konstant, so geht (1) über in

$$(2) \quad \Delta p = \frac{1}{2} \kappa H^2.$$

Stoßen im Magnetfeld zwei Gebiete mit den Suszeptibilitäten  $\kappa_1$  und  $\kappa_2$  aneinander, so ist die außerhalb des Feldes zwischen ihnen sich einstellende Druckdifferenz

$$(3) \quad \Delta p = \frac{1}{2} H^2 (\kappa_2 - \kappa_1).$$

Die spezifische Suszeptibilität sei mit  $\chi$  bezeichnet. Wird das Gas als ideal betrachtet, so ist Volum- und spezifische Suszeptibilität verbunden durch

$$(4) \quad \kappa = \chi \cdot \delta = \chi \cdot \frac{\delta_0 T_0}{p_0} \cdot \frac{p}{T}.$$

Damit wird (3)

$$(5) \quad \Delta p = \frac{1}{2} H^2 \frac{\delta_0 T_0}{p_0} \cdot p \cdot \chi \cdot \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right).$$

Da für *paramagnetische* Gase nach dem Curieschen Gesetze

$$\chi = \frac{C}{T}$$

ist ( $C$  die Curiesche Konstante des Gases), so geht Gleichung (5) über in

$$(6) \quad \Delta p = \frac{1}{2} H^2 \cdot \frac{\delta_0 T_0}{p_0} \cdot p \cdot C \cdot \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right),$$

(5) und (6) geben die Möglichkeit, die oben gemachten Voraussetzungen experimentell zu prüfen. Wird  $H$  und  $p$  konstant gehalten,  $T_1 - T_2$  geändert, so muß bei diamagnetischen

Gasen  $\Delta p$  proportional  $\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}$ , bei paramagnetischen proportional  $\frac{1}{T_2^2} - \frac{1}{T_1^2}$  sein. Unabhängig davon muß, wenn  $T_1$  und  $T_2$  konstant gehalten werden,  $\Delta p$  proportional dem Drucke  $p$  sein, wenn  $\chi$  nicht vom Druck abhängt. Dieser Versuch prüft die von Glaser gefundene Druckabhängigkeit.

Es sei noch das Verhalten von Mischungen eines diamagnetischen und eines paramagnetischen Gases behandelt. Unter der Annahme des Wiedemannschen Mischungsgesetzes der Additivität der Volumsuszeptibilitäten setzt sich diese zusammen:

$$(7) \quad \chi = \frac{T_0}{p_0} \cdot \left( p_d \delta_d \cdot \frac{\chi}{T} + p_p \delta_p \cdot \frac{C}{T^2} \right),$$

wobei  $p_d$  und  $p_p$  der Partialdruck des diamagnetischen bzw. paramagnetischen Gases,  $\delta_d$  und  $\delta_p$  ihre Dichten unter Normalbedingungen,  $\chi$  die spezifische Suszeptibilität des diamagnetischen Bestandteiles und  $C$  die Curiesche Konstante des paramagnetischen Bestandteiles der Mischung ist. Aus (3) und (7) wird dann

$$(8) \quad \Delta p = \frac{1}{2} H^2 \frac{T_0}{p_0} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \left[ p_d \delta_d \chi + p_p \delta_p C \left( \frac{1}{T_2} + \frac{1}{T_1} \right) \right].$$

Da  $C$  positiv und  $\chi$  negativ zu nehmen ist, so lassen sich Gemische herstellen, die bei kleiner Temperaturdifferenz paramagnetisch, bei großer diamagnetisch sind. Aus den Temperaturen  $T_1$  und  $T_2$ , bei denen die Druckdifferenz (8) gerade Null wird, ergibt sich

$$(9) \quad \frac{\chi}{C} = \frac{p_p \delta_p}{p_d \delta_d} \left( \frac{1}{T_2} + \frac{1}{T_1} \right) = k \cdot \frac{\delta_p}{\delta_d} \cdot \left( \frac{1}{T_2} + \frac{1}{T_1} \right),$$

wenn man mit  $k$  das Volumverhältnis von para- und diamagnetischem Gas in der Mischung bezeichnet. Gleichung (9) gibt so die Möglichkeit, die diamagnetische Suszeptibilität von Gasen auf die Curiesche Konstante des Sauerstoffs zurückzuführen, ohne Feldstärken oder Manometerempfindlichkeit zu kennen.

Die Integration der Gleichung (1) setzt Konstanz der Suszeptibilität überall da voraus, wo der Gradient des Feldes von Null verschieden ist. Daß der ganze Temperaturabfall zwischen den Seiten  $AB$  und  $BC$  im homogenen Teil des

Feldes liegt, ist Bedingung für die Anwendung der Gleichungen (6) und (7).

#### Apparatur

*Rohr im Magnetfeld.* Ein Quarzrohr von 40 cm Länge und 3 mm lichter Weite ist in der Mitte auf 1 mm verengt. Um das Rohr ist ein Manganinband möglichst gleichmäßig gewunden, das an der verengten Stelle des Quarzrohres und an den Enden Zuleitungen für den Heizstrom besitzt (*ABC* in Fig. 2<sup>1)</sup>), so daß jeder Teil (in Fig. 2 mit I und II bezeichnet) für sich geheizt werden kann. Das ganze Rohr ist von einer doppelwandigen Messingröhre zentrisch so umgeben, daß zwischen Heizband und Innenrohr dieses Kühlers ein

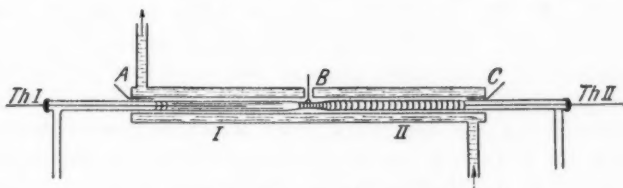


Fig. 2. Rohr im Magnetfeld

Abstand von nur 0,5 mm bleibt. Durch die so erzielte große Wärmeableitung gelang es, die Einstellungszeit der Temperaturkonstanz nach Änderung des Heizstromes auf 3 Min. herabzudrücken. Im Innern des Quarzrohres befinden sich an den geheizten Stellen dünnwandige Silberöhrchen, die die auf kleine Strecken auftretenden Temperaturdifferenzen wirksam ausgleichen. Die warmen Lötstellen der zur Messung der Temperatur verwendeten Thermoelemente (aus 0,05 mm Kupfer und Konstantandraht hergestellt) befanden sich innerhalb der Silberöhrchen. Die kalten Lötstellen lagen in dem Kühlwasser, das sich zur Erreichung genügend großer Wärmekapazität und -konstanz in einem Behälter über dem Magneten befand. Die Temperatur wurde mit einem geeichten Millivoltmeter mit Zeigerablesung auf  $\pm 0,3^\circ$  bestimmt. Die Thermoelemente

1) In Fig. 2 ist zur Erreichung größerer Übersichtlichkeit auf Teil II nur die Heizwicklung, auf Teil I das im Innern des Quarzrohres befindliche Silberöhrchen und das Thermoelement *Th I* gezeichnet.

sind gegen ein von der Reichsanstalt geprüftes Quarzthermometer geeicht, außerdem diente als Fixpunkt eine Messung beim Schmelzpunkt des Zinns.

*Magnetfeld.* Es wurde ein im hiesigen Institut gebauter Elektromagnet verwendet. Die Polschuhe besaßen einen Durchmesser von 120 mm und waren unter einem Winkel von  $58^\circ$  bis auf eine ebene Fläche von 45 mm konisch abgedreht. Ein zwischengeklemmter Messingklotz verbürgte Konstanz des Interferrikums von 8 mm. Die Feldstärke wurde ballistisch mit einer einlagigen, auf Marmor gewickelten Induktionsspule von 5,66 mm Durchmesser gemessen, deren Windungsfläche zu  $6,032 \text{ cm}^2$  berechnet war. Durch Vergleich mit einer größeren Spule gut bekannter Windungsfläche ergab sich  $6,025 \text{ cm}^2$ . Für die Berechnung der Felder wurde der erste Wert benutzt. Zur Messung der Induktionsströme diente ein ballistisches Drehspulgalvanometer von Siemens & Halske, das mit einem Normal der wechselseitigen Induktion von derselben Firma vor und nach jeder Meßreihe geeicht wurde. Statt des Sollwertes des Normals von 0,01 Henry ergab der Anschluß an das Gans-Gmelinsche Tübinger Normal 0,009922 Henry.

*Manometer.* Versuche mit einem Membranmanometer (Zelluloidmembran) ergaben zwar genügende Empfindlichkeit für die magnetische Druckdifferenz, doch nicht genügende Konstanz bei tieferen Drucken, offenbar wegen Feuchtigkeitsabgabe. Dagegen erwies sich das von L. Heis<sup>1)</sup> angegebene Strömungsmanometer als sehr geeignet, da seine Empfindlichkeit vom Druck unabhängig ist. Die von ihm angegebenen Dimensionen konnten jedoch nicht eingehalten werden, da das Volumen des Manometers zu groß und der Meßbereich zu klein geworden wäre. Das Heissche Manometer besteht im Prinzip aus einem drehbaren Flügel nach Art eines Radiometersystems, vor dessen einer Hälfte sich eine Düse befindet, welche mit dem Rezipienten, dessen Druckänderung gemessen werden soll, verbunden ist. Bei Druckerhöhung strömt das Gas gegen den Flügel und dreht ihn, wobei er sich von der Düse entfernt. Da die auf den Flügel ausgeübte Kraft an-

1) L. Heis, Phys. Ztschr. 25. S. 326. 1924.

nähernd umgekehrt proportional dem Quadrate der Entfernung von Düse zu Flügel ist, nimmt das durch den Luftstrom bedingte Drehmoment mit wachsendem Ausschlag ab. Mißt man die Druckdifferenz zwischen zwei Rezipienten, so wird der andern Hälfte des Flügels auf derselben Seite eine zweite Düse gegenübergestellt, und diese mit dem zweiten Rezipienten verbunden. Ist der Druck in diesem niedriger als im ersten, so strömt durch die zweite Düse Gas vom Manometer in den Rezipienten und dreht dabei den Flügel in demselben Sinn wie das aus der ersten Düse ausströmende Gas. Die bei dieser Anordnung eintretende Abweichung des Ausschlags von der Proportionalität mit der Druckdifferenz ist in erster Näherung proportional dem Verhältnis des Abstandes der Düsen voneinander zum Abstand vom Flügel. Diese Überlegung führte zu der in Fig. 3 wiedergegebenen Konstruktion des Manometers, in welcher auf geringen Abstand der Düsen voneinander besonderer Wert gelegt wurde.

In einen Messingstab *a* von 13 mm Durchmesser ist axial ein Loch von 4 mm Weite und 40 mm Länge gebohrt, das oben durch einen Messingschliff *b* verschlossen ist. Am unteren Ende der Längsbohrung ist der Stab kreuzweise durchbohrt. Fig. 3 gibt Längsschnitt des Manometers und Querschnitt an dieser Durchbohrungsstelle. In eine der Öffnungen sind die Düsen *c*, Messingröhrchen von 0,3 mm Bohrung, in einem Abstand von 2,2 mm eingelötet, die anderen sind durch Glasfenster *d* luftdicht verschlossen. Vor den Düsen hängt ein Spiegelchen *e* von  $2 \cdot 3,5$  mm Fläche, welches direkt als Flügel dient, an einem Aluminiumstift und einem 20 mm langen Wollastonsfaden. Die Aufhängung ist mit einem in dem Konus gut passend verschiebbaren Stift *f* in der Höhe regulierbar. Der Abstand vom Spiegel zu den Düsen wird durch Neigung des Manometers auf die gewünschte Größe eingestellt. Das

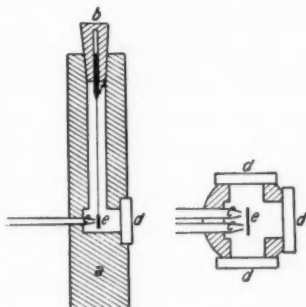


Fig. 3. Manometer

Manometer stand in einer Entfernung von 75 cm vom Magneten auf einer Steinkonsole. Um eine schwache Einwirkung des Magnetfeldes auf den Spiegel zu beseitigen, wurde es mit einem Eisenpanzer umgeben. Ein mit Watte gefüllter Blechkasten, in den das Manometer mit den Zuleitungen eingeschlossen war, sorgte für Temperaturkonstanz. Trotz dieser Schutzmaßnahmen gab das Manometer bei größter Empfindlichkeit dauernd Schwankungen von etwa 0,5 Skalenteilen bei 2 m Skalenabstand, so daß die Ablesungsgenauigkeit im Mittel nur 0,5 Skalenteile beträgt.

*Anordnung zum Druckändern.* Hierzu diente die in Fig. 4 gezeichnete Apparatur. Durch Heben und Senken des Queck-

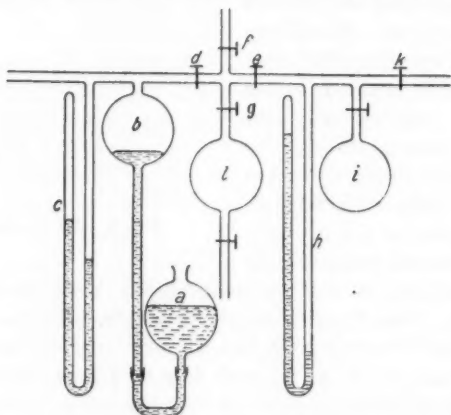


Fig. 4. Apparatur zum Druckändern

silbergefaßes *a* ist es möglich, den Druck in der Kugel *b* (1200 ccm) zwischen 62 und 720 mm Quecksilber beliebig zu variieren. Der Druck wird mit dem Barometer *c* gemessen. An *b* ist eine Schleuse angeblasen, deren Zuleitungen durch die Hähne *d*, *e*, *f* und *g* geschlossen werden können. Hahn *e* verbindet Schleuse und Barometer *h* und das abschließbare Vorvakuumgefäß *i*, von dem der Hahn *k* zu einer Pfeifferschen Stiefelölpumpe führt. Die Hähne *f* und *g* dienen zum Zulassen von Sauerstoff bzw. des in der Vorvakuumkugel *l* aufbewahrten Gases. Das Volumen der Schleuse war durch Aus-



wägung mit Quecksilber zu 1,750 ccm bestimmt. Der mit dem bekannten Volumen von  $l$  bestimmte Inhalt der Gesamtapparatur, einschließlich Kugel  $b$ , betrug 1333 ccm. Es ist also leicht möglich, Gase in einem Verhältnis von wenigen pro Millen zu mischen.

Alle Verbindungen waren, soweit sie nicht verblasen werden konnten, mit Picein gekittet. Die Apparatur hielt vollkommen dicht, so daß Messungen eines eingefüllten Gases noch nach mehreren Wochen dieselben Werte gaben wie zu Anfang. Die Strömungswiderstände durch die Eichapparatur  $E$  und das Quarzrohr wurden mittels zweier Hähne  $H_1$  und  $H_2$  (Fig. 1) möglichst gleich eingestellt, so daß ein Zu- und Abströmen von Gas bei  $R$  beim Füllen der Apparatur und beim Druckändern auf das Manometer nur ein sehr kleines Drehmoment ausübte. Es konnte daher der Druck trotz der hohen Empfindlichkeit rasch geändert werden.

#### Eichung und Korrekturen

Die Eichung des Manometers geschah mit Hilfe der zwischen zwei vertikalen Gassäulen verschiedener Dichte eintretenden Druckdifferenz

$$\Delta p = (\delta_2 - \delta_1) \cdot g \cdot h.$$

Stehen nämlich zwei Gassäulen von den Temperaturen  $T_1$  und  $T_2$  und der Höhe  $h$  an ihrem unteren Ende in Verbindung, so ist ihre Dichte

$$\delta_1 = \frac{\delta_0 T_0}{p_0} \cdot \frac{p}{T_1}; \quad \delta_2 = \frac{\delta_0 T_0}{p_0} \cdot \frac{p}{T_2}.$$

Zwischen den oberen Enden tritt also die Druckdifferenz auf

$$(10) \quad \Delta p = \frac{\delta_0 T_0}{p_0} \cdot p \cdot \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \cdot g \cdot h.$$

Ein solches Rohrsystem ist bei  $E$  in Fig. 1 in den Stromkreis eingeschaltet. Fig. 5 zeigt zwei dünnwandige, mit Wasser gefüllte Metallgefäße I und II, die auf verschiedene Temperaturen gebracht werden können. In diese Gefäße sind Messingrohre  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  eingelötet in der in Fig. 5 ersichtlichen Weise<sup>1)</sup>, welche durch zwei 12 mm lange, sehr dünnwandige Messingröhrchen  $r$  von 1 mm Weite im Abstand von

1) In Fig. 5 ist  $R_3$  durch  $R_1$  teilweise verdeckt.

75,0 mm verbunden sind. Das Gefäß I blieb stets auf Zimmertemperatur, während die Temperatur des Gefäßes II durch Zugießen von heißem oder kaltem Wasser geändert wurde. Die Temperatur wurde mit  $\frac{1}{10}$  Grad Thermometern,

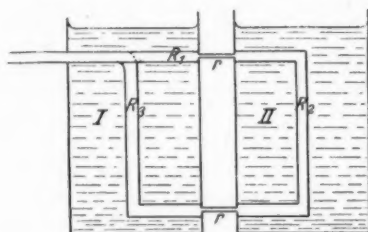


Fig. 5. Eichapparatur

deren Ablesegenauigkeit gerade ausreichte, gemessen. Die Empfindlichkeit des Manometers wurde so bestimmt, daß die Ausschläge desselben bei verschiedenen Temperaturdifferenzen zwischen den Gefäßen I und II ermittelt wurden. Sie erwies sich vom Drucke unabhängig, wie wegen der Unabhängigkeit der inneren Reibung der Gase vom Druck in dem benutzten Druckgebiete zu erwarten ist.

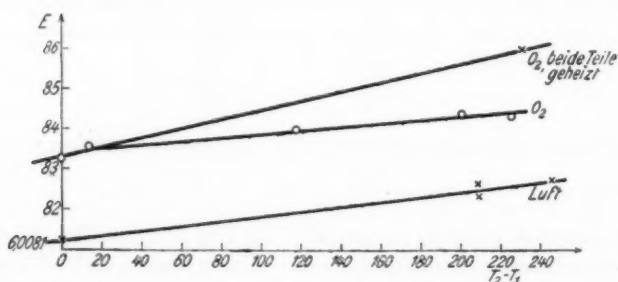


Fig. 6. Abhängigkeit der Empfindlichkeit von der Temperatur des Quarzrohrs. Luft und Sauerstoff

Da die Viskosität der Gase mit steigender Temperatur zunimmt, nimmt beim Erhitzen des Quarzrohrs die Empfindlichkeit infolge Erhöhung des Strömungswiderstandes ab. Bei Sauerstofffüllung ergaben sich die Werte der Tab. 1 (Fig. 6).

$t_1$  und  $t_2$  sind die Temperaturen der Teile I und II des Quarzrohres, bei welchen die Empfindlichkeitswerte der dritten Spalte erhalten wurden.

Tabelle 1

Sauerstoff. Abhängigkeit der Empfindlichkeit von der Temperatur des Quarzrohres

$t_1$ in Grad	$t_2$ in Grad	Empfindlichkeit	Mittlere Fehler (aus je 4 Messungen) in ‰
20	20	0,008328	0,28
32	18	0,008355	0,44
137	19	0,008399	0,12
227	21	0,008439	0,15
247	21	0,008437	0,12
237	227	0,008599	0,10
19	19	0,008330	0,31

War die Apparatur mit Kohlensäure, Argon oder Wasserstoff gefüllt, so war die Abhängigkeit der Empfindlichkeit etwas größer (Tab. 2, Fig. 7), während Luft (Fig. 6) etwa die gleichen

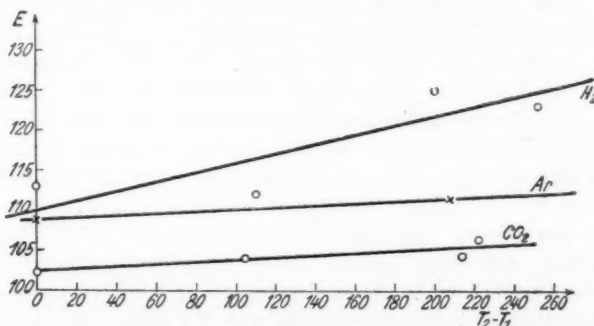


Fig. 7. Abhängigkeit der Empfindlichkeit von der Temperatur des Quarzrohres.  $CO_2$ ,  $Ar$ ,  $H_2$

Werte wie Sauerstoff ergab. Über den Grund dieser an sich auch geringen Änderung kann bisher keine Aussage gemacht werden. Sie mußte nur bei den Messungen berücksichtigt werden, bei denen die Temperatur variiert wurde. Die großen Fehler der Eichungen mit Wasserstoff rühren daher, daß bei der wegen der geringen Dichte erforderlichen großen Temperaturdifferenz zwischen den Gefäßen I und II (Fig. 5) in Gefäß I

ein Temperaturgang eintritt. Das Gas in  $R_2$  ändert infolgedessen kontinuierlich sein Volumen und beeinflußt dabei den Ausschlag des Manometers.

Tabelle 2

$\text{CO}_2$ , Ar,  $\text{H}_2$ . Abhängigkeit der Empfindlichkeit von der Temperatur des Quarzrohres

	$t_1$ in Grad	$t_2$ in Grad	Empfindlichkeit	Mittlerer Fehler (aus je 4 Messungen) in ‰
$\text{CO}_2$	14,2	14,2	0,001022	0,6
	129,2	14,2	0,001040	0,7
	227,3	14,7	0,001044	0,9
	236,0	14,5	0,001065	0,5
Ar	20	20	0,001088	1,2
	223,5	15	0,001114	0,9
$\text{H}_2$	11,8	11,8	0,00113	4,5
	123	13	0,00112	3
	216,6	15	0,00125	4
	267	15	0,00123	2

Die Empfindlichkeit des Manometers wurde geändert einerseits durch die Dicke des Wollastonfades, andererseits durch den Abstand von Düse und Spiegel. Da nach Gleichung (6) die Druckdifferenz proportional der spezifischen Suszeptibilität ist, war für die Messungen mit Sauerstoff und Luft eine geringere Empfindlichkeit des Manometers erforderlich als für die diamagnetischen Gase. Bei ersteren hing der Spiegel an einem Wollastonfaden von  $3\ \mu$  in einem Abstand von 1,2 mm von den Düsen. Die Empfindlichkeit war bei 1,8 m Skalenabstand und einer ganzen Schwingungsdauer von 1,5 Sek. 0,008 Dyn pro  $\text{cm}^2$ . Trotz des relativ großen Abstandes war Proportionalität des Manometers nur bis etwa 100 mm Ausschlag vorhanden. Die für größere Ausschläge erforderlichen Korrektionskurven wurden erhalten unter der Annahme, daß die durch das Magnetfeld erzeugte Druckdifferenz streng proportional dem Quadrat der Feldstärke ist. Wie Fig. 8 zeigt, nimmt die Korrektion mit wachsendem Ausschlag rasch zu. Ausschläge über 250 mm wurden daher nach Möglichkeit vermieden. Bei den Messungen an diamagnetischen Gasen hing der Spiegel an einem Wollastonfaden von  $2\ \mu$  in einem Abstand von etwa 0,8 mm von den Düsen. Deshalb sind die

Korrekturen hier viel größer, die Ausschläge allerdings auch kleiner. Die höchste erreichte Empfindlichkeit betrug 0,001 Dyn pro  $\text{cm}^2$ .

*Abschätzung des Strömungswiderstandes.* Um entscheiden zu können, ob das durch die magnetische Kraft in Bewegung gesetzte Gas innerhalb der Teile I und II des Quarzrohres auch die Temperatur der Umgebung tatsächlich annimmt, wurde versucht, den Strömungswiderstand des ganzen Kreises der Fig. 1 abzuschätzen. Er ergab sich für Luft zu 2400 absoluten Einheiten. Druckdifferenzen über 2 Dyn pro  $\text{cm}^2$

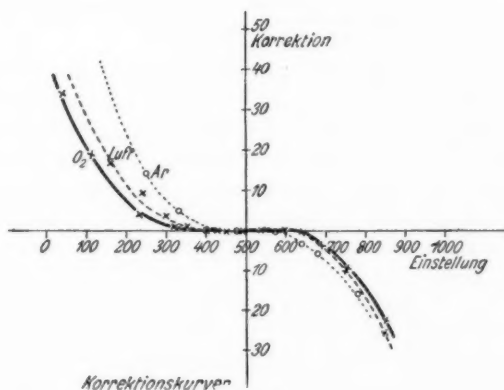


Fig. 8

kamen im allgemeinen nicht vor. Für diese obere Grenze berechnet sich so eine Strömungsgeschwindigkeit von  $1/1200 \text{ cm}^3$  pro Sek. Es dürfte keinen Bedenken unterliegen, daß bei derart kleinen Geschwindigkeiten in so engen Röhren und relativ hohen Drucken ein Gas mit seiner Umgebung im Temperaturgleichgewicht steht. Aus den vorstehend gegebenen Werten über die Abhängigkeit der Manometerempfindlichkeit von der Temperatur des Quarzrohres ergibt sich, daß der Strömungswiderstand der Seite AB des Quarzrohres 2,2 Proz. des gesamten Strömungswiderstandes beträgt, in guter Übereinstimmung mit dem aus den geometrischen Dimensionen geschätzten Verhältnis.

## Temperatur- und Streufeldkorrektion

Um zu entscheiden, wie weit die Anordnung der theoretisch geforderten Temperaturkonstanz im Bereich des Feldabfalles entsprach, wurde die Temperatur und das Magnetfeld längs des Quarzrohres in Abständen von 5 zu 5 mm bestimmt. Die Messungsergebnisse sind in Fig. 9 graphisch dargestellt. Abszisse ist der Abstand in cm von der Mitte des Magnetfeldes. Die punktierte Kurve gibt die Temperaturverteilung bei Beheizung des Teils I des Quarzrohres, während Teil II des

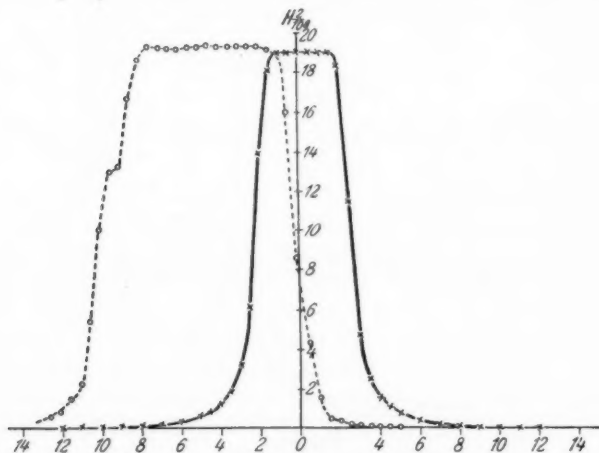


Fig. 9. Temperatur und Feldverteilung

Quarzrohres auf Zimmertemperatur gehalten war; die ausgezogene Kurve gibt das Quadrat der magnetischen Feldstärke. Da die Temperatur nicht völlig konstant ist, ist für die absolute Messung eine Korrektion nötig, deren Ableitung allerdings nicht ganz ohne Willkür sich durchführen läßt, solange nicht Messungen über die Abhängigkeit der Korrektionsgrößen von den Temperaturen  $T_1$  und  $T_2$  ausgeführt werden können. Hierzu reicht vorerst die Sicherheit der Temperaturmessung nicht aus. Die Temperaturkorrektion kommt nur bei den Messungen der Temperaturabhängigkeit und den Absolutmessungen der spezifischen Suszeptibilität in Betracht und beträgt bei paramagnetischen

Gasen etwa 1 Proz., bei diamagnetischen Gasen etwa  $\frac{1}{3}$  Proz. Die Messungen der Abhängigkeit der Suszeptibilität vom Druck werden dagegen durch die Korrektion nicht berührt.<sup>1)</sup> Die später anzugebenden Absolutwerte sind mit den oben angegebenen Korrekturen korrigiert, nicht aber die Meßreihen über die Temperaturabhängigkeit der Druckdifferenz, da bei ihnen die Korrekturen innerhalb der Fehlergrenze liegen.

Eine weitere Korrektion bedingt das Streufeld am Ende des geheizten Teiles des Quarzrohres, da hier die Feldstärke nicht vollständig Null ist. Auf Grund hier zu übergelender Meßreihen ist statt  $H^2$  zu setzen  $H^2 (1-0,0018)$ .

#### Gang einer Messung

Zu Beginn und am Schluß jeder Meßreihe wurde das ballistische Galvanometer geeicht und die Empfindlichkeit des Manometers bestimmt. Nachdem sich im Quarzrohr die gewünschte Temperaturdifferenz eingestellt hatte und der Nullpunkt des Manometers konstant war, wurde das Magnetfeld eingeschaltet und durch Umlegen der Induktionsspule die Feldstärke gemessen. Sodann wurde die Manometerablenkung und die Temperaturdifferenz im Quarzrohr abgelesen und der Magnet ausgeschaltet. Zeigte das Manometer eine Verschiebung gegen den ersten Nullpunkt, so wurde das Mittel der beiden Nullpunkte für die Berechnung des Ausschlags zugrunde gelegt. Sodann wurde entweder der Druck, oder bei konstantem Druck die Temperaturdifferenz zwischen den beiden Teilen des Quarzrohres variiert und von neuem in gleicher Weise verfahren. Da die Feldstärke kleinen Schwankungen unterworfen war, wurden alle Ausschläge einer Meßreihe unter Annahme der Proportionalität der Kraft mit dem Quadrat der Feldstärke auf einen mittleren Wert der Feldstärke korrigiert.

Bei den kleinen Ausschlägen, die mit diamagnetischen Gasen erhalten wurden, hätte die Feldmessung bei jeder

---

1) Auf die Wiedergabe der Korrektionsberechnung wird daher hier verzichtet. Wichtig für diese Abhandlung ist nur die Tatsache, daß die Korrektion, die an der gemessenen Druckänderung anzubringen ist, ebenso wie die Druckänderung selbst, proportional dem Gesamtdrucke ist. Diese Frage wird zurzeit näher untersucht und in einer späteren Abhandlung diskutiert werden.

Manometermessung zu viel Zeit erfordert, da das Manometer meistens infolge geringer Temperaturänderungen langsam wanderte und so auf möglichst rasche Messung Wert gelegt werden mußte. Der Magnetstrom wurde daher mit einem Präzisionsamperemeter kontrolliert und konstant gehalten. Häufige Kontrollmessungen der Feldstärke zeigen, daß sie auch bei diesem Verfahren auf 0,1 Proz. zu garantieren ist. Bei allen Meßreihen, die die Abhängigkeit der Suszeptibilität vom Drucke zum Gegenstand haben, muß auf konstante Temperaturdifferenz im Quarzrohr korrigiert werden. Die Temperatur des kalten Teiles des Quarzrohres  $T_2$  blieb während einer Meßreihe hinreichend konstant, die Temperatur  $T$  des geheizten Teils war kleinen Schwankungen unterworfen. Soll sie auf die mittlere Temperatur  $T_1$  korrigiert werden, so beträgt die Korrektur in Millimeterausschlag bei einem Gesamtausschlag von  $e$  Millimeter für diamagnetische Gase

$$\Delta e = -e \frac{(T - T_1) T_2}{T_1 (T_1 - T_2)}$$

und für paramagnetische Gase

$$\Delta e = -e \frac{(T - T_1) T_2^2}{T_1 (T_1^2 - T_2^2)}$$

unter Vernachlässigung der Glieder höherer Ordnung von  $T - T_1$ .

#### Ergebnisse

##### Paramagnetische Gase

*Sauerstoff* wurde elektrolytisch aus reiner Natronlauge mit reinen Nickelelektroden hergestellt und mit konzentrierter Schwefelsäure und Phosphorpentoxyd getrocknet. Mit diesem Gas wurde die Apparatur mehrmals gespült.

Tab. 3 (Fig. 10) gibt eine Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität des Sauerstoffs.  $T_1$  und  $T_2$  bedeuten die absoluten Temperaturen der beiden Teile  $BA$  und  $BC$  des Quarzrohres (Fig. 1).  $T_2$  blieb auf Zimmertemperatur,  $T_1$  wurde stufenweise erhöht.  $e$  (korr.) bedeutet den korrigierten Ausschlag des Manometers bei Erregung des Magnetfeldes,  $E$  die Empfindlichkeit des Manometers,  $\Delta p$  die Druckdifferenz in Dyn pro  $\text{cm}^2$ . Die Überschriften der



Tabelle 3

Sauerstoff, Temperaturabhängigkeit  
 $p = 710 \text{ mm Hg. Magnetfeld } 6774 \text{ Gauss}$

$T_1$	$T_2$	$e \text{ kor.}$	$E$	$\Delta p$	$\frac{1}{T_2^2} - \frac{1}{T_1^2} \cdot 10^6$	$\frac{\Delta p \cdot 10^{-3}}{\frac{1}{T_2^2} - \frac{1}{T_1^2}}$	Fehler in %
305,6	291,0	33,5	0,00834	0,279	1,101	2538	+ 0,43
345,5	291,3	105,4	0,00837	0,882	3,403	2592	- 1,77
409	291,7	174,5	0,00840	1,466	5,774	2540	+ 0,35
521,8	294,0	237,7	0,00844	2,006	7,896	2540	+ 0,35
Mittel						2549	$\pm 0,83$

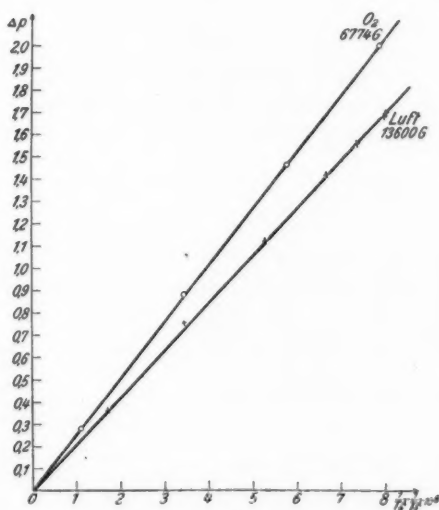


Fig. 10. Temperaturabhängigkeit von Sauerstoff und Luft

anderen Rubriken sind selbstverständlich. Das Resultat dieser Messung ist die Gültigkeit des Curieschen Gesetzes für Sauerstoff. Die merklich größere Abweichung in der zweiten Meßreihe dürfte auf einen Ablesungsfehler zurückzuführen sein (sie entspräche einem Fehler der Temperatur von 1°).

Der zur Berechnung der Fehler gebildete Mittelwert von  $\frac{\Delta p}{\frac{1}{T_2^3} - \frac{1}{T_1^3}}$  wurde als  $\frac{\Sigma \Delta p}{\Sigma \frac{1}{T_2^3} - \frac{1}{T_1^3}}$  erhalten, so daß das Gewicht der Einzelmessung proportional  $\Delta p$  gesetzt ist.

Da diese Art der Messung der Temperaturabhängigkeit bei höheren Werten von  $T$  sehr ungenau wird (der Ausdruck  $\frac{1}{T_2^3} - \frac{1}{T_1^3}$  ändert sich nur noch sehr wenig mit steigendem  $T_1$ ), wurde in einer zweiten Messung  $T_1$  und  $T_2$  erhöht. Als Temperatur zur Bestimmung der Empfindlichkeit aus Fig. 8 wurde das Mittel aus  $T_1$  und  $T_2$  genommen. Tab. 4 gibt die Resultate.

Tabelle 4

Sauerstoff, Temperaturabhängigkeit  
 $p = 713 \text{ mm Hg. Magnetfeld } 11660 \text{ Gauss}$

$T_1$	$T_2$	$e \text{ korr.}$	$E$	$\Delta p$	$\frac{1}{T_2^3} - \frac{1}{T_1^3} \cdot 10^6$	$\frac{\Delta p \cdot 10^{-2}}{\frac{1}{T_2^3} - \frac{1}{T_1^3}}$	Fehler in %
510,2	438,5	117,2	0,008555	1,003	1,332	7526	+ 0,53
439,2	385,6	134,7	0,008495	1,144	1,541	7424	+ 1,88
376,9	336,5	158,6	0,008426	1,336	1,792	7458	+ 1,43
327,0	292,3	216,5	0,008355	1,809	2,352	7690	- 1,64
293,0	324,0	196,6	0,008355	1,643	2,146	7655	- 1,18
327,9	364,5	160,8	0,008378	1,347	1,774	7594	- 0,37
384,3	432,5	129,5	0,008400	1,088	1,425	7633	- 0,89
431,8	509,4	133,3	0,008560	1,141	1,509	7558	+ 0,11
Mittel						7566	$\pm 1,17$

Die hier auftretenden Abweichungen bis zu 2 Proz. sind auf zufällige Fehler, z. B. ungenaue Temperaturbestimmung, zurückzuführen; ein systematischer Gang von  $\frac{\Delta p}{\frac{1}{T_2^3} - \frac{1}{T_1^3}}$  mit

$T_1$  und  $T_2$  existiert nicht. Das Curiesche Gesetz und damit die Grundlage der Gleichung (6) kann somit in diesen Grenzen als richtig angenommen werden.

Die Abhängigkeit der Suszeptibilität des Sauerstoffs vom Druck ist in Tab. 5 (Fig. 11) gegeben.

Tabelle 5

Sauerstoff, Druckabhängigkeit  
Magnetfeld 5740 Gauss. Empfindlichkeit 0,008440  
 $T_1 = 498,8^\circ$ ,  $T_2 = 293,6^\circ$

$p$ mm Hg	$e$ korr.	$\Delta p$	$\frac{\Delta p}{p} \cdot 10^6$	Fehler in %
712	162,8	1,374	1930	- 0,2
639	145,5	1,228	1922	+ 0,2
571	129,1	1,090	1909	+ 0,9
493,5	112,0	0,945	1915	+ 0,6
426	97,9	0,826	1938	- 0,6
350	80,3	0,678	1936	- 0,5
268	61,2	0,517	1928	- 0,1
183	42,1	0,355	1942	- 0,8
89	20,3	0,171	1925	+ 0,1
65	14,1	0,119	1835	+ 4,7
713	163,8	1,383	1939	- 0,7
Mittel			1926	$\pm 0,54$

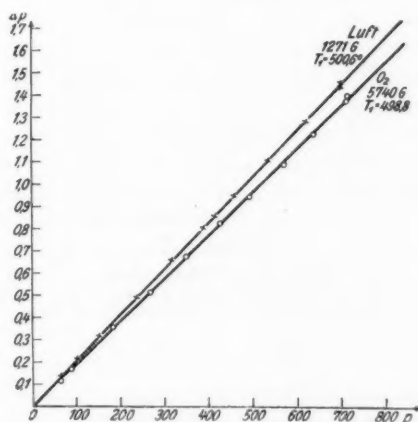


Fig. 11. Druckabhängigkeit von Sauerstoff und Luft

Der Mittelwert ist wieder als  $\Sigma \Delta p / \Sigma p$  berechnet. Mit Ausnahme des Wertes bei 65 mm Hg, der des kleinsten Ausschlages wegen am unsichersten ist, erreicht die Abweichung von der strengen Proportionalität nirgends 1 Proz. Die Differenz der Suszeptibilitäten, und damit nach Gleichung (6) die Volumsuszeptibilität, ist demnach proportional dem Druck.

Luft wurde durch Natronlauge, Calciumchlorid und Phosphorpentoxyd von Kohlensäure und Wasserdampf befreit. Die in gleicher Weise wie bei Sauerstoff erhaltenen und dargestellten Werte der Tab. 6 (Fig. 10) und Tab. 7 (Fig. 11) geben Temperatur- und Druckabhängigkeit wieder. Die Abweichungen bei beiden Meßreihen sind etwa ebenso groß wie bei den Sauerstoffmessungen. Der Einfluß des Stickstoffs, der sich in Tab. 6 hätte zeigen müssen, wird noch durch die Meßfehler verdeckt. Das Ergebnis der Luftmessungen ist also das gleiche wie das der Sauerstoffmessungen: *Gültigkeit des Curie-schen Gesetzes und Druckunabhängigkeit der spezifischen Suszeptibilität.*

Tabelle 6

Luft, Temperaturabhängigkeit.  $p = 702$  mm Hg. Magnetfeld 13640 Gauss

$T_1$	$T_2$	$e$ korr.	$\frac{\Delta p}{\frac{1}{T_2^2} - \frac{1}{T_1^2}} \cdot 10^{-2}$	Fehler in %
518,6	292	205,1	2116	+ 0,3
474,5	291	188,9	2112	+ 0,5
440,8	291	173,1	2133	- 0,5
389,3	290	137,7	2130	- 0,3
344,0	289,8	92,3	2178	- 2,6
313,0	289,2	44,7	2080	+ 2,0
517,8	292,0	204,5	2113	+ 0,5
Mittel			2123	$\pm 0,93$

Tabelle 7

Luft, Druckabhängigkeit

Magnetfeld 12710 Gauss. Empfindlichkeit 0,008254.  $T_1 = 500,6^\circ$ ,  $T_2 = 290,9^\circ$

$p$ mm Hg	$e$ korr.	$\frac{\Delta p}{p} \cdot 10^6$	Fehler in %
703	174,7	2051	+ 0,5
621,5	155,0	2059	+ 0,1
535,8	133,5	2037	+ 0,2
458,8	114,9	2068	- 0,3
388	97,4	2073	- 0,5
315,8	79,7	2083	- 1,02
235,8	59,4	2081	- 0,9
152,4	38,4	2082	- 1,0
64,7	16,2	2073	- 0,5
102,5	25,7	2070	- 0,4
414,8	103,7	2063	- 0,05
703	174,8	2047	+ 0,7
Mittel		2062	$\pm 0,60$

## Diamagnetische Gase

Bei der Untersuchung der diamagnetischen Gase trat ein Nebeneffekt auf, welcher bei der sehr viel größeren Empfindlichkeit des Manometers sich bemerkbar machte. Man beobachtete bei abnehmendem Drucke und konstanter Temperaturdifferenz im Quarzrohr ohne Magnetfeld eine Nullpunktverschiebung, die ungefähr umgekehrt proportional dem Drucke war. Als Ursache wurde die von Knudsen<sup>1)</sup> als „thermischer Molekulardruck der Gase“ bezeichnete Druckdifferenz erkannt, die in engen Röhren mit Temperaturgefälle zwischen heißen und kalten Teilen besteht. Da dieser thermische Molekulardruck von dem Durchmesser der Röhre abhängt, ist er bei der verwendeten Anordnung auf beiden Seiten des geheizten Rohres verschieden, weil dieses auf der einen Seite verjüngt war, somit eine nicht kompensierte Wirkung auf das Manometer eintreten mußte. Nach Knudsen verhält sich diese Thermoefusion in Kohlensäure, Argon und Wasserstoff ungefähr wie 1:2,4:6,6, und gerade dieses Verhältnis ergab sich mit großer Annäherung aus den Nullpunktverschiebungen.<sup>2)</sup> Wie oben betont wurde, sind die Messungen dann unsicher, wenn sich infolge einer Nullpunktverlagerung der Flügel weit aus der Symmetrielage zu den beiden Düsen verschoben hat. Daher treten bei Argon ziemliche Unsicherheiten der Korrektur ein. Bei Wasserstoff konnte überhaupt nur bis zu 240 mm Hg bzw. bei kleinerer Temperaturdifferenz bis zu 150 mm Hg gemessen werden, da bei noch kleineren Drucken der Nullpunkt wegen der Thermoströmungsverlagerung nicht mehr auf der Skala lag. Die Messungen der Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität werden durch die Thermoefusion wenig beeinflusst, wenn sie bei Atmosphärendruck vorgenommen werden.

**Kohlensäure.** Die für die folgenden Versuche verwendete Kohlensäure wurde in einem Kippschen Apparat aus Marmor und reiner Salzsäure entwickelt und durch Vorlagen mit Natriumbicarbonat, rotglühenden Kupferdrehspänen, Calciumchlorid und Phosphorpentoxyd geleitet. Die so erhaltene

1) M. Knudsen, Ann. d. Phys. 31. S. 227. 1910; 33. S. 1435. 1910.

2) Es wird im hiesigen Institut zurzeit versucht, die Erscheinung der Thermoefusion mit dem Strömungsmanometer zu untersuchen.

Kohlensäure ergab bei mehrmaligem Einfüllen stets dieselben Werte. Die folgenden beiden Tab. 8 (Fig. 12) und 9 (Fig. 13) enthalten die bei der Bestimmung der Abhängigkeit von Temperatur bzw. Druck erhaltenen Werte. Die in ihnen benutzten Bezeichnungen sind dieselben wie früher.

Tabelle 8

Kohlensäure, Temperaturabhängigkeit  
 $p = 705 \text{ mm Hg}$ . Magnetfeld 20 700 Gauss

$T_1$	$T_2$	$e \text{ kor.}$	$\Delta p$	Fehler in %
			$\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}$	
539,7	289,6	76,2	50,4	- 1,8
478,9	289,0	68,6	52,4	+ 2,1
436,9	288,3	57,7	51,1	- 0,4
386,0	288,0	43,7	51,7	+ 0,8
343,8	287,6	28,7	52,1	+ 1,6
314,5	287,6	15,5	53,6	+ 4,5
403,0	288,0	48,5	50,9	- 0,8
538,8	289,6	76,3	50,6	- 1,4
Mittel			51,3	$\pm 1,7$

Tabelle 9

Kohlensäure, Druckabhängigkeit  
 Magnetfeld 20 700 Gauss, Empfindlichkeit 0,00104,  $T_1 = 498,8$ ,  $T_2 = 289,3$

$p$ mm Hg	$e$ korr.	$\Delta p/p \cdot 10^7$	Fehler in %
702,3	68,6	1016	+ 0,7
641	63,2	1024	- 0,1
597	58,8	1025	- 0,2
547,5	53,9	1024	- 0,1
502	49,5	1025	- 0,2
448	44,6	1036	- 1,3
399,5	39,5	1028	- 0,5
350,5	34,5	1023	0
303	29,6	1017	+ 0,6
255	25,0	1019	+ 0,4
208,8	20,3	1010	+ 1,3
151	15,2	1046	- 2,2
100,5	9,5	985	+ 3,7
65,5	6,5	1038	- 1,5
405	39,9	1024	- 0,1
640	62,6	1018	+ 0,5
700	63,5	1018	+ 0,5
Mittel 1023			+ 0,77

Nach Tab. 8 ist die Suszeptibilität der Kohlensäure unabhängig von der Temperatur. Die größte Abweichung von

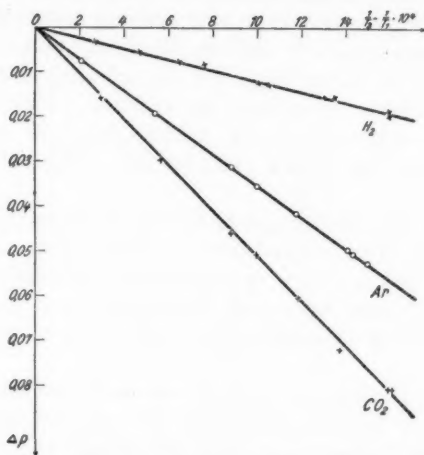


Fig. 12. Temperaturabhängigkeit von Ar,  $H_2$ ,  $CO_2$

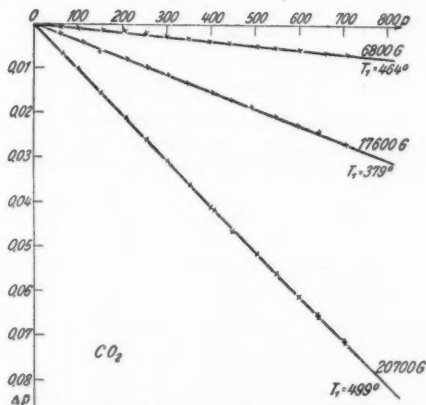


Fig. 13. Druckabhängigkeit von Kohlensäure

der Proportionalität von 4,5 Proz. kann einem Ablesefehler am Manometer von 0,6 Skalenteilen zugeschrieben werden, wie

er infolge der Nullpunktswanderung leicht möglich ist. Wie die letzte Spalte der Tab. 9 zeigt, bleiben die Abweichungen der Suszeptibilitätsdifferenz von der Proportionalität mit dem Druck bis zu einem Druck von 200 mm unterhalb 1 Proz. Die Abweichungen bei tieferen Drucken, teils Plus, teils Minus, sind zwanglos durch die Unsicherheit der Ablesung der sehr kleinen Ausschläge zu erklären. Eine Anomalie, wie sie A. Glaser in der Abhängigkeit der spezifischen Suszeptibilität vom Druck gefunden hat, zeigt sich in keiner Weise.

Fig. 13 gibt noch einige Meßreihen bei anderer Feldstärke und anderer Temperaturdifferenz. Auch unter diesen Bedingungen treten keine systematischen Abweichungen ein, welche auch nur irgendeine Vermutung auf Abhängigkeit der spezifischen Suszeptibilität vom Druck rechtfertigen könnten.

*Argon.* Lindesches Argon<sup>1)</sup> aus einer Stahlflasche wurde zur Reinigung von Sauerstoff über Natrium bei etwa 700° C geleitet. Eine Reinigung von Stickstoff wurde nicht vorgenommen, da sein Einfluß unter der Meßfehlergrenze liegt.

Die folgenden Tabellen 10 (Fig. 12) und 11 (Fig. 14) geben die Abhängigkeit von Temperatur bzw. Druck wieder.

Tabelle 10

Argon, Temperaturabhängigkeit  
 $p = 712,5$  mm Hg. Magnetfeld 17500 Gauss

$T_1$	$T_2$	$e$ korr.	$\frac{\Delta p \cdot 10}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}}$	Fehler in %
513,4	290,3	46,65	319	+ 0,9
496,3	290,3	45,1	352	- 0 1
438,0	289,0	37,7	352	- 0 1
388,8	289,3	28,1	350	+ 0,5
343,0	289,5	17,6	358	- 1,7
308	289,5	7,0	368	- 4,6
497	291,5	44,3	351	+ 0,2
Mittel			351,7	$\pm 1,0$

1) Das Institut ist Hrn. Dr. Pollitzer für die Überlassung der Argonbombe zu großem Dank verpflichtet.



Tabelle 11

Argon, Druckabhängigkeit

Magnetfeld 17250 Gauss. Empfindlichkeit 0,001119,  $T_1 = 509,9$ ,  $T_2 = 291,2$ 

$p$ mm Hg	$e$ korr.	$\frac{\Delta p}{p} \cdot 10^7$	Fehler in $\%$
716,5	44,4	694	- 0,7
635	38,7	682	+ 1,0
554	34,5	696	- 1,0
476	29,2	686	+ 0,4
399	24,3	682	+ 1,0
324	20,2	698	- 1,3
245,5	15,1	689	0
168,5	10,7	710	- 3,0
99	6,4	723	- 4,9
67	4,0	669	+ 2,9
349	21,8	699	- 1,4
712	42,7	672	+ 2,5
Mittel 688,6			$\pm 1,6$

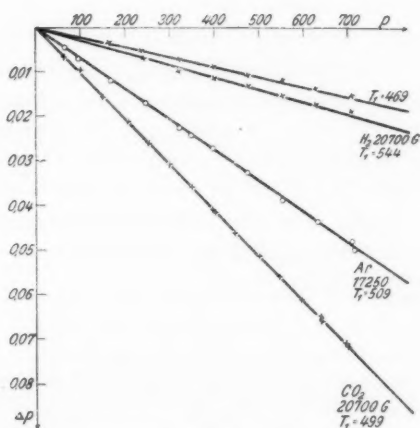


Fig. 14. Druckabhängigkeit von Kohlensäure, Argon und Wasserstoff

Die Fehler sind wegen der stärkeren Thermoeffusion in den beiden obigen Tabellen größer als bei den Messungen mit Kohlensäure. Eine Abhängigkeit vom Druck besteht nicht.

**Wasserstoff.** Verwendet wurde elektrolytisch entwickelter Wasserstoff, der von Sauerstoff und Wasserdampf mit rot-

glühendem Kupfer, Calciumchlorid und Phosphorpentoxyd gereinigt wurde.

Tabelle 12

Wasserstoff, Temperaturabhängigkeit  
 $p = 713 \text{ mm Hg. Magnetfeld } 20700 \text{ Gauss}$

$T_1$	$T_2$	$e \text{ korr.}$	$\frac{\Delta p}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}} \cdot 10$	Fehler in %
540	289,8	15,2	121	- 1,4
465	289,2	12,7	119	+ 0,4
413	288,2	10,8	123	- 2,9
368	287,5	7,1	108	+ 9,2
332	287,1	4,7	113	+ 5,0
310,5	286,7	3,15	132	- 10,5
310,5	286,7	3,2	135	- 13,6
353	287,1	6,6	117	+ 17,6
405	287,8	10,5	123	- 3,1
474	289,2	12,8	116	+ 2,9
540	289,8	15,0	119	0
Mittel			119,1	$\pm 5,4$

Da bei Wasserstoff die Ausschläge sehr klein sind und die Thermoströmung groß ist, sind dementsprechend die Fehler in Tabelle 12, 13 und 14 größer als bei Kohlensäure und Argon. Eine Abhängigkeit der spezifischen Suszeptibilität von Temperatur und Druck besteht auch bei Wasserstoff nicht.

In den beiden folgenden Tabellen sind die Nullpunkte  $s$  und die unkorrigierten Ausschläge  $e$  angeführt, um den Einfluß der Thermoströmung zu zeigen.

Tabelle 13

Wasserstoff, Druckabhängigkeit  
Magnetfeld 20700 Gauss. Empfindlichkeit 0,00128.  $T_1 = 544^\circ$ ,  $T_2 = 288,7^\circ$

$p$	$s$	$e$	$e \text{ korr.}$	$\frac{\Delta p}{p} \cdot 10^7$	Fehler in %
709	357	15,4	14,7	265	+ 5,9
630	337	13,9	13,4	273	+ 2,8
555	315	13,4	12,1	279	+ 0,4
478	285	11,7	10,3	276	+ 1,6
401	243	10,5	9,0	287	- 2,8
323	175	10,1	7,7	306	- 10,2
244	24,5	9,5	5,7	299	- 7,5
Mittel				279,6	$\pm 4,8$

Tabelle 14

Wasserstoff, Druckabhängigkeit

Magnetfeld 20700 Gauss. Empfindlichkeit 0,00122.  $T_1 = 468,7^\circ$ ,  $T_2 = 288,6^\circ$ .

$p$	$s$	$e$	$e$ korr.	$\frac{\Delta p}{p} \cdot 10^7$	Fehler in %
711	409	13,0	12,5	215	+ 0,9
632	399,2	11,8	11,2	216	+ 0,5
556	386	10,3	9,7	212	+ 2,3
477	368	9,4	8,8	224	- 3,2
400	343,6	7,7	7,1	218	- 0,5
323,5	307	6,4	5,8	220	- 1,4
238	232	5,2	4,4	227	- 4,6
165	81	4,7	2,8	206	+ 5,1
Mittel				217,3	$\pm 2,3$

## Mischungen para- und diamagnetischer Gase

Bei den Versuchen mit Mischungen von Kohlensäure, Argon und Wasserstoff mit Sauerstoff wurde vor allem die Abhängigkeit von der Temperatur bei verschiedenen Konzentrationen und mit Kohlensäure auch die Abhängigkeit vom Druck untersucht. Nach Gleichung (9) ist  $\Delta p$  weder proportional  $\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}$  noch proportional  $\frac{1}{T_2^2} - \frac{1}{T_1^2}$ . Es kann sich daher keine Gerade ergeben, wenn, wie in der Fig. 15 geschehen ist,  $\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}$  als Abszisse aufgetragen wird. Dagegen muß  $\Delta p$  proportional  $p$  sein. Nach Gleichung (9) scheint es möglich, durch die Messungen von  $\frac{1}{T_2} + \frac{1}{T_1}$  und der Konzentration die Suszeptibilität des diamagnetischen Gases mit der von Sauerstoff sehr genau zu vergleichen, aber wie bei allen andern Versuchen mit Mischungen bildet dabei die teilweise Entmischung der Gase eine sehr erhebliche Fehlerquelle. Durch chemische Prozesse oder durch Diffusionserscheinungen ändert sich die Konzentration des Sauerstoffs auf der heißen Seite, wie der folgende Versuch zeigt. Nachdem das Quarzrohr einige Zeit geheizt war, wurde der durch das Magnetfeld hervorgerufene Ausschlag abgelesen, darauf kurze Zeit der Druck auf 100 mm Hg erniedrigt, und, nachdem er wieder auf 760 mm Hg gesteigert worden war, die Änderung des Ausschlags mit der Zeit beobachtet.

Das Gemisch war diamagnetisch. Durch die Druck-

änderung, die die Gase wieder vermischte, hatte sich die Konzentration des Sauerstoffs auf der heißen Seite gegenüber der kalten vermindert.

Tabelle 15

Mischung von Kohlensäure mit 3,25 $\%$ Sauerstoff		
$T_1 = 512^\circ$ , $T_2 = 287,8^\circ$		
vor Mischung . . . . .	16,1	Skalenteile
nach Mischung 1,5 Min.	13,7	"
3 "	14,5	"
6 "	14,4	"
10 "	14,8	"
21 "	15,1	"

Die Entmischung ist der Grund dafür, daß in Tab. 16 und Fig. 15 die Ausschläge bei den Messungen mit fallender Temperatur nicht gleich sind denen unter denselben Bedingungen mit steigender Temperatur erhaltenen, da die Entmischung im ersten Fall weiter vorgeschritten ist als im zweiten.

Für die Berechnung des Verhältnisses der Suszeptibilitäten wurden aus der bei steigender Temperatur erhaltenen Kurve die Temperaturen entnommen, für die  $\Delta p = 0$  ist. Auf große Genauigkeit können die so erhaltenen Werte keinen Anspruch erheben. Die spezifische Suszeptibilität selbst wurde mit dem von Bauer und Piccard<sup>1)</sup> angegebenen Wert der Curieschen Konstante des Sauerstoffs:  $C = 0,03158$  berechnet.

Als Beispiel seien nur die Messungen an Kohlensäure in Tab. 16 und 17 (Fig. 15 und 16) angeführt, da sich bei Argon und Wasserstoff ein entsprechender Verlauf der Kurven ergeben hat. In Fig. 15 sind Meßbreiten mit verschiedener Konzentration eingezeichnet.

Tabelle 16

Mischung von Kohlensäure mit 3,78 $\%$  Sauerstoff, Temperaturabhängigkeit.  $p = 709$  mm Hg. Magnetfeld 20700 Gauss.

$T_1$	$T_2$	$e$	$T_1$	$T_2$	$e$
548	289,8	-10	313	288	+1,3
479	289,1	-6,9	341	288	+1,8
488	288,5	-3,4	385	288,3	+0,5
386	288,2	0	437	288,8	-2,5
342	287,9	+1,2	498	289,4	-5,3
314	287,9	+1,0	549	290,1	-9,2

1) E. Bauer u. A. Piccard, a. a. O.

Tabelle 17

Mischung von Kohlensäure mit 3,78 ‰ Sauerstoff, Druckabhängigkeit. Magnetfeld 20 700 Gauss, Empfindlichkeit 0,00104.  $T_1 = 490^\circ$ ,  $T_2 = 297,8^\circ$ .

$p$	$\epsilon$	$\frac{\Delta p}{p} \cdot 10^3$	Fehler in ‰
709	5,4	790	- 1,2
633	4,8	790	- 1,2
557	3,7	667	+ 14,5
477	3,7	808	- 3,5
400	3,1	800	- 2,4
322	2,4	777	+ 0,5
247	1,8	770	+ 1,4
169	1,4	888	- 14,0
105	0,8	760	+ 2,7
69	0,6	868	- 11,1
Mittel		780,9	$\pm 6,6$

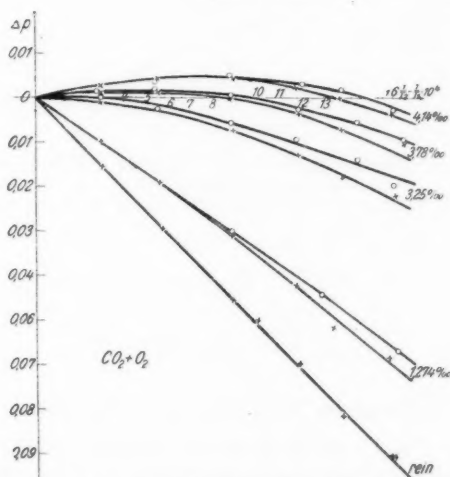


Fig. 15. Temperaturabhängigkeit von Mischungen von Kohlensäure mit Sauerstoff

Die zweite Hälfte der Tab. 16 ergibt als Temperaturen, für die  $\Delta p = 0$  ist:

$$T_1 = 395^\circ, \quad T_2 = 288,4^\circ.$$

Damit wird

$$\frac{\chi_{\text{CO}_2}}{C} = -0,0000164$$

und

$$\chi_{\text{CO}_2} = -0,518 \cdot 10^{-6}.$$

Für Argon war bei einem Mischungsverhältnis von  $h = 3,15 \text{ ‰}$   $\Delta p = 0$  für  $T_1 = 364^\circ$ ,  $T_2 = 291^\circ$ .

Damit wird

$$\frac{\chi_{\text{Ar}}}{C} = -0,0000158,$$

daraus

$$\chi_{\text{Ar}} = -0,483 \cdot 10^{-6}.$$

Für Wasserstoff ergab sich  $\Delta p = 0$  bei  $h = 0,87 \text{ ‰}$  und  $T_1 = 440,4^\circ$ ,  $T_2 = 287,5^\circ$ .

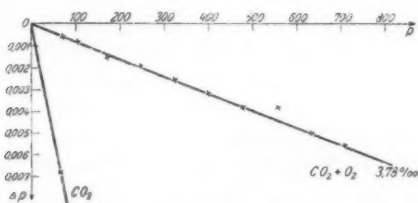


Fig. 16. Druckabhängigkeit einer Mischung von Kohlensäure mit 3,78 Promille Sauerstoff

Daraus ergibt sich

$$\frac{\chi_{\text{H}_2}}{C} = -0,0000796$$

und

$$\chi_{\text{H}_2} = -2,51 \cdot 10^{-6}.$$

#### Prüfung des Wiedemannschen Gesetzes

Die in Fig. 15 eingezeichneten Kurven ermöglichen es, das zur Herleitung von Gleichung (8) und (9) benützte Wiedemannsche Mischungsgesetz experimentell zu prüfen. Ist bei einem bestimmten Wert von  $\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}$   $\Delta p_0$  die mit reiner Kohlensäure,  $\Delta p$  die mit dem Gemisch unter denselben Bedingungen erhaltene Druckdifferenz, so wäre  $\Delta p - \Delta p_0$  die Druckdifferenz, die der Sauerstoff allein ergeben würde. Ist  $h$  das Mischungsverhältnis, so muß, wenn das Wiedemannsche Gesetz richtig ist, nach den Resultaten bei Sauerstoff  $\Delta p - \Delta p_0$

proportional  $k$  oder  $\frac{\Delta p - \Delta p_0}{k}$  konstant und für verschiedene Temperaturen  $\frac{\Delta p - \Delta p_0}{k}$  proportional  $\frac{1}{T_2^2} - \frac{1}{T_1^2}$  sein.

Die in Tab. 18 enthaltenen Werte sind Fig. 15 entnommen.

Tabelle 18

Mischungen von Kohlensäure und Sauerstoff  
Wiedemannsches Mischungsgesetz

$$\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} = 0,0009, \quad T_1 = 390,5^\circ, \quad T_2 = 289^\circ$$

$k^0/_{00}$	$\Delta p - \Delta p_0$	$\frac{\Delta p - \Delta p_0}{k}$
1,274	0,0142	111,7
3,25	0,0401	123,3
3,78	0,0463	122,5
4,14	0,0509	122,9

Mittel<sup>1)</sup>: 122,9

$$\frac{\Delta p - \Delta p_0}{k} = 2274$$

$$\frac{1}{T_2^2} - \frac{1}{T_1^2}$$

$$\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} = 0,0016, \quad T_1 = 538^\circ, \quad T_2 = 289^\circ$$

$k^0/_{00}$	$\Delta p - \Delta p_0$	$\frac{\Delta p - \Delta p_0}{k}$
1,274	25,0	196,2
3,25	62,8	193,2
3,78	72,8	193,0
4,14	80,0	192,5

Mittel<sup>1)</sup>: 192,9

$$\frac{\Delta p - \Delta p_0}{k} = 2270$$

$$\frac{1}{T_2^2} - \frac{1}{T_1^2}$$

#### Absolutwerte

Zur Begründung der Brauchbarkeit der Methode werden in diesem Abschnitt die nach Gleichung (5) bzw. (6) berechneten Werte der spezifischen Suszeptibilität angeführt.

1) Der erste Wert wurde für das Mittel nicht benutzt, da er als Differenz zweier wenig verschiedener Ausschläge naturgemäß unsicher ist.

Sauerstoff:  $C = 0,03060$ 

$$\chi_{20^\circ} = 104,4 \cdot 10^{-6}$$

Luft:  $\chi_{20^\circ} = 24,16 \cdot 10^{-6}$ 

$$\text{Kohlensäure: } \chi = -0,474 \cdot 10^{-6}$$

$$\text{Argon: } \chi = -0,504 \cdot 10^{-6}$$

$$\text{Wasserstoff: } \chi = -2,52 \cdot 10^{-6}$$

An diesen Werten sind sämtliche Korrekturen angebracht. Sie betragen bei Sauerstoff und Luft 1,5 Proz., bei Argon und Kohlensäure etwa 1 Proz. Bei Luft ist außerdem die durch den Stickstoff bedingte Abweichung vom Curieschen Gesetz von 0,4 Proz. berücksichtigt. Die Meßgenauigkeit beträgt bei Sauerstoff und Luft unter Berücksichtigung aller Fehlerquellen 1,5 Proz., für Kohlensäure und Argon 3 Proz. Bei Wasserstoff war bis jetzt aus dem früher<sup>1)</sup> angegebenen Grunde eine genaue Eichung nicht möglich. Der obige Wasserstoffwert wird daher mit allem Vorbehalt wiedergegeben. Die einseitigen Fehler wurden bisher nur in beschränktem Umfang untersucht. Die angegebenen Werte sind daher nicht als endgültig anzusehen.

In Tab. 19 sind die obigen Werte mit den aus den Mischungen erhaltenen und den Meßergebnissen von Také Soné und Wills und Hector eingetragen.

Tabelle 19

Ergebnisse

	Absolutwert	Aus Mischung mit Sauerstoff	Také Soné	Wills und Hector
Sauerstoff	$104,4 \cdot 10^{-6}$		$104,1 \cdot 10^{-6}$	$108,7 \cdot 10^{-6}$
Luft	$24,16 \cdot 10^{-6}$		$23,8 \cdot 10^{-6}$	
Kohlensäure	$-0,474 \cdot 10^{-6}$	$-0,52 \cdot 10^{-6}$	$-0,42 \cdot 10^{-6}$	
Argon	$-0,504 \cdot 10^{-6}$	$-0,48 \cdot 10^{-6}$	$(-5,8 \cdot 10^{-6})^2)$	$-0,45 \cdot 10^{-6}$
Wasserstoff	$-2,5 \cdot 10^{-6}$	$-2,51 \cdot 10^{-6}$	$-1,98 \cdot 10^{-6}$	$-1,98 \cdot 10^{-6}$

## Zusammenfassung

1. In der vorliegenden Arbeit wurde für Sauerstoff zwischen  $0^\circ$  und  $250^\circ$  das Curiesche Gesetz, für Kohlensäure und Argon (für Wasserstoff mit geringerer Genauigkeit) in dem-

1) Vgl. oben S. 239.

2) Dieser Wert ist indirekt aus der Differenz seiner Messungen an atmosphärischem und chemisch hergestelltem Stickstoff erhalten.



selben Temperaturbereich die Konstanz der spezifischen Suszeptibilität bei einer Meßgenauigkeit von 2 Proz. nachgewiesen.

2. Die durch Temperaturdifferenz in einem Gas erzeugte Differenz der Volumsuszeptibilität erwies sich bei allen untersuchten Gasen zwischen 60 und 720 mm Hg innerhalb der Meßgenauigkeit (bei Drucken über 300 mm Hg 1 Proz., bei tieferen entsprechend weniger) proportional dem Druck. *Eine Anomalie bei diamagnetischen Gasen, wie sie A. Glaser gefunden hat, konnte nicht nachgewiesen werden.*

3. Das Wiedemannsche Mischungsgesetz erwies sich bei Gasen als gültig.

4. Die Übereinstimmung der in Tab. 19 zusammengestellten vorläufigen Werte der spezifischen Suszeptibilität mit denen von Také Soné und Wills und Hector ist befriedigend. Sie zeigt, daß die verwendete Methode zu einwandfreien Resultaten führt.

Es soll versucht werden, die Meßbereiche zu erweitern und die Fehlerquellen möglichst zu beseitigen, um bei der Temperaturabhängigkeit eventuelle kleine Abweichungen feststellen zu können und genaue absolute Werte der Suszeptibilität zu erhalten.

Die vorliegende Arbeit wurde im Physikalischen Institut der Universität Tübingen ausgeführt. Hrn. Prof. Dr. W. Gerlach, der mich auf dieses Arbeitsgebiet hingewiesen hat, bin ich zum aufrichtigsten Dank verpflichtet für das lebhafteste Interesse, das er stets meinen Untersuchungen entgegengebracht hat. Die Notgemeinschaft deutscher Wissenschaft, insbesondere der Elektrophysikausschuß, hat Hrn. Prof. Gerlach dankenswerterweise reichliche Mittel zur Verfügung gestellt, die die Durchführung der Arbeit ermöglichten.

Tübingen, Physikal. Institut im Juni 1926.

(Eingegangen 6. Juli 1926)

### 3. Die Größenverteilung von Ionen in Gasen; von W. Busse

Die Untersuchung der auf verschiedenste Weise erzeugten Größen von Ionen in Gasen hat ergeben, daß im allgemeinen nicht einheitliche Größen vorliegen. Sie verteilen sich vielmehr über ausgedehnte Bereiche, so daß neben solchen von fast Molekülgröße Ionen vorhanden sind, die sich nahezu ins Gebiet der mikroskopischen Sichtbarkeit erstrecken. Innerhalb dieser Grenzen wären alle möglichen Größen als existenzfähig anzunehmen.

Neuerdings liegen jedoch experimentelle Ergebnisse vor, die darauf hindeuten scheinen, daß bestimmte Größen in bevorzugter Weise zur Ausbildung gelangen. So versuchten besonders I. I. Nolan und Mitarbeiter den experimentellen Nachweis zu bringen, daß konstante, mit der Zeit unveränderliche Gruppen von Größen *unabhängig von der Art der Ionisation* vorhanden seien. Dies würde auf einen allgemeinen Zug in der Ausbildung der Ionen hindeuten, der der Verfolgung wert wäre. Die experimentellen Daten berichten von Gruppen, deren Beweglichkeiten annähernd nach einer geometrischen Reihe mit dem Quotient 2 angeordnet sind. Derartige Unterschiede sind mit den gebräuchlichen experimentellen Methoden noch gut ermittelbar.<sup>1)</sup>

1) Bei Ionen, die nahe an Molekülgröße heranreichen, wird schon geringe Zunahme der Molekülzahl sichtbar. Bei genügend feinem Auflösungsvermögen könnten auch Ionen, bestehend aus je 1, 2, 3 usw. Molekülen, gesondert beobachtet werden. Von der experimentellen Verwirklichung dieses Falles ist aber bisher nichts sicheres bekannt. Er sei von dem im vorliegenden benutzten Gruppenbegriff ausdrücklich ausgeschlossen. W. B. Haines (Phil. Mag. **31**, S. 339. 1916) diskutiert seine Ergebnisse im Sinne der Anlagerung einzelner Moleküle. Doch sie werden von Kia Lok Yen (Phys. Rev. **11**, S. 327. 1918) angefochten. Vgl. aber die folgende Arbeit des Verf.s in diesen Annalen, in welcher Ionengrößen, teilweise monokular und voneinander unterschieden um einzelne Moleküle, nachgewiesen werden.

Leider aber lassen die Arbeiten, die die Auffassung von gesonderten Gruppen vertreten, die in diesem Falle besonders erforderliche Sorgfalt in experimenteller Hinsicht vermissen. In Betracht der Tatsache, daß eine sichere Entscheidung der einmal angeregten Frage in jedem Falle wertvoll ist, wird im folgenden nochmals eine sorgfältige Prüfung bei verschiedenen Erzeugungsweisen in Luft vorgenommen, soweit nicht bereits ein endgültiger Entscheid vorliegt. Das Ergebnis ist auch für andere Gase gültig.

Im wesentlichen wird der Nachweis geführt, daß ein *stufenweiser Aufbau der Ionengrößen im oben erklärten Sinne nicht vorhanden ist*.

### I. Wasserfallelektrische Erzeugung der Ionen

Es wurde nachgewiesen<sup>1)</sup>, daß ein entsprechend den Erzeugungsbedingungen begrenzter kontinuierlicher Bereich von Ionengrößen bei reinem Wasser vorliegt, innerhalb dessen irgendeine Größe in überwiegendem Maße nicht hervortritt. Mit Rücksicht auf unsere Kenntnis über die elektrische Doppelschicht an Flüssigkeitsoberflächen kann dieser Befund auch auf andere Flüssigkeiten, z. B. Alkohol ausgedehnt werden.

Trotzdem versucht P. J. Nolan auf Grund neuer experimenteller Daten mein Resultat zu widerlegen. Nähere Durchsicht der betreffenden Veröffentlichung<sup>2)</sup> zeigt jedoch, daß sie vielmehr geeignet ist, das Vorhandensein eines kontinuierlichen Größenbereichs erneut zu bestätigen.

Die dort mitgeteilten Kurven (Abszisse: Spannung am Doppelkondensator, dessen eine Elektrode zum Elektrometer führt, die andere ist geerdet; Ordinate: Skalenteile des Elektrometerschlags) weisen sattelförmige Einschnitte auf, welche die Anwesenheit von Gruppen andeuten sollen, durchaus abweichend von meinen Messungen, die nicht im geringsten treppenförmige Absätze erkennen lassen, trotzdem das die ursprünglichen Größen verwischende Alter der Ionen bei Nolan 2 Sek., in meinen Versuchen 0,33 bis 0,25 Sek. betrug. Die von Nolan gewählte Versuchsanordnung klärt den Unterschied je-

1) W. Busse, Ann. d. Phys. **76**. S. 496. 1925; dort auch nähere Literaturangaben über die zu meinen Messungen im Gegensatz stehenden Abhandlungen von J. J. Nolan, P. J. Nolan und J. A. McClelland.

2) P. J. Nolan, Phil. Mag. **1**. S. 417. 1926.

doch ohne weiteres auf. Der elektrisch leitende, vermutlich metallische Zerstäuber wurde auf dieselbe Spannung geladen, welche jeweils an den Außenzylinder des Meßkondensators gelegt wurde. Somit erhält die sprühende Wasserlamelle an der Rohröffnung ein ständig steigendes Potential, welches gerade das Überwiegen der Ionen zur Folge hat, die an dem Innenstab des Kondensators entladen werden. Es wäre durchaus erforder-

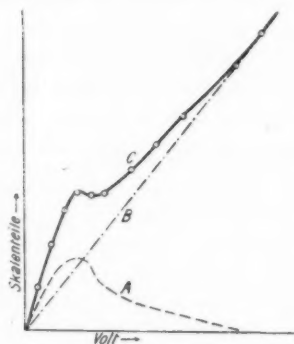


Fig. 1

lich gewesen, wie es in meinen Versuchen auch erfüllt war, die Sprühmündung gegen Aufladung und Influenz durch ein geerdetes Drahtnetz zu schützen.<sup>1)</sup> Die Eigenaufladung des Zerstäubers bedingt eine mit der Kondensatorspannung direkt proportional ansteigende, dem eigentlichen Wasserfalleffekt sich überlagernde, zusätzliche Ionenmenge. Die Nolans Arbeit entnommene Kurve C in Fig. 1 setzt sich daher zusammen aus der wasserfallelek-

trischen, allmähliche Krümmung aufweisenden Kurve A und einem vom Nullpunkte aus linear ansteigenden Linienzug B.

Der ansteigende Ast der Kurve C läuft geradlinig auf den Anfangspunkt zu, was auch Nolan als auffällig bemerkt. Auf derartige Weise gelingt es allerdings leicht, gruppenähnliche Kurven aufzufinden, ohne daß aber das Vorhandensein diskreter Ionengrößen damit bewiesen wäre. Im Gegenteil, die richtige Deutung der fraglichen Kurven bestätigt nur das Fehlen besonderer Gruppen, wie die lediglich durch Wasserfalleffekt erzeugte, kontinuierlichen Bereich anzeigende Kurve A in Fig. 1 nach Abzug der Fälschung zeigt. Damit stimmt eine von Nolan

1) In wie hohem Maße elektrische Ladung der sprühenden Flüssigkeit eine völlige Fälschung der wasserfallelektrischen Ionenmenge hervorrufen kann, wird durch folgenden Versuch deutlich. Nähert man der Sprühmündung eine geriebene Siegellackstange, so entstehen infolge der influenzierten positiven Ladung hauptsächlich positive Ionen, während die erzeugten negativen Ionen durch Rekombination völlig unterdrückt werden. Das von Nolan eingeschlagene Verfahren läuft auf dasselbe hinaus.

mitgeteilte Kurve geradezu überein, die zweifellos ohne störende Ladung des Sprüher erhalten wurde und im deutlichen Gegensatz zu den übrigen Messungen scharfen Abfall bei höheren Spannungen von 20 Volt an aufwärts zeigt, während die fehlerhaften Kurven bis 650 Volt ansteigen.

Die Beobachtungen weisen, da die Luft mittels Ventilator aus dem Zimmer angesaugt wurde, kaum vermeidbare Schwankungen auf, die im geschlossenen Zerstäuber fortfallen.<sup>1)</sup> Es ist daher unberechtigt, in der Streuung der Messungen ausgeprägte Höckerbildung erkennen zu wollen.

Es ist auch bezeichnend, daß statt der früher<sup>2)</sup> bemerkten 12 Höcker (entsprechend 12 besonderen Ionengrößen) trotz der verfeinerten Messung sich nur noch 3 Höcker angeben lassen, von denen der erste und zweite dem eigentlichen wasserfallelektrischen Maximum der Kurve entsprechen, dessen zugehörige Beweglichkeiten entsprechend den Unterschieden hinsichtlich Ionenalter und Sauggeschwindigkeit zwischen 0,27 und 0,05 cm<sup>3)</sup> variieren, in guter Übereinstimmung mit meinen ebenfalls mit dem Doppelkondensator erhaltenen Werten von 0,3 cm bei dem Alter von 0,3 Sek., während die größten Ionen Beweglichkeiten von weniger als 0,04 cm aufweisen. Das Auftreten kleinerer, den mittleren Größen entsprechenden Beweglichkeiten bei Nolan ist in Betracht des 6fachen Alters, bei dem die kleinen Ionen durch Diffusion und Anlagerung stark zurücktreten, und infolge des größeren Durchmessers des Saugrohres, der das Absaugen der größeren Ionen begünstigt, durchaus verständlich. Das Auftreten eines dritten Höckers bei 650 Volt bedeutet, daß der erzeugten Tröpfchenzahl durch den mechanischen Vorgang des Zerstäubens eine obere Grenze gesetzt ist. Die danach berechnete Beweglichkeit von 0,01 cm reicht kaum heran an die bei intensivstem Zerstäuben erhaltenen Werte von 0,02—0,03 cm.<sup>4)</sup>

Es sei noch kurz die Frage der Existenz von diskreten Ionengrößen bei Zerstäubung von Quecksilber erörtert, welche

1) Vgl. W. Busse, a. a. O. S. 503.

2) Proc. Roy. Soc. A. **33**. 1916; A. **94**. 1917.

3) Die im folgenden abgekürzte Benennung der Beweglichkeit „cm“ bedeutet cm/sec pro Volt/cm.

4) Vgl. die Abnahme der Beweglichkeit mit wachsendem Luftdruck bei W. Busse, a. a. O. S. 507, Fig. 7.

nach J. A. McClelland und P. J. Nolan<sup>1)</sup> ebenfalls anzunehmen wären. Es stehen mir einige von Hrn. Bühl<sup>2)</sup> mitgeteilte Daten zur Verfügung, wofür ihm auch an dieser Stelle besonderer Dank ausgesprochen sei. Bei Zerstäuben von reinem Hg im geschlossenen Sprüher werden bei einer beförderten Luftmenge von 120 cm/sec alle Ionen bei 100 Volt in Beckers Kondensator ( $l = 10$  cm,  $\ln r_a/r_i = 1,3$ ) entladen, entsprechend einem Größenbereich von 30 bis  $150 \cdot 10^{-8}$  cm. Der Anstieg wurde von 5 zu 5 Volt gemessen, die einzelnen Beobachtungspunkte liegen mit so großer Annäherung auf einer glatten Kurve, daß *Gruppenbildung für ausgeschlossen zu halten ist*, wie die betreffenden in Bühls kürzlich veröffentlichter Arbeit enthaltenen Kurven (Fig. 2, S. 145 und Fig. 7, S. 155), auf die hier verwiesen sei, belegen.

Es bestätigt sich also der früher genügend begründete Schluß, daß im Fall wasserfallelektrischer Erzeugung gesonderte Größenklassen von Ionen nicht zur Ausbildung gelangen, sondern ein kontinuierlicher Größenbereich vorliegt, dessen Grenzen teils infolge der Natur der wasserfallelektrischen Doppelschicht und der Veränderlichkeit der erzeugten Ionengrößen, teils auch infolge der jeweiligen experimentellen Bedingungen mehr oder weniger variieren.

## II. Ionisation durch Phosphor

J. A. McClelland und P. J. Nolan<sup>3)</sup> kommen durch experimentelle Untersuchung der Größenverteilung der durch Phosphor erzeugten Ionen zu der Auffassung, daß beide Ionenarten gleiche, mit dem Alter unveränderliche Größen aufweisen. In feuchter und getrockneter Luft wurden größtenteils gemeinsame Gruppen konstatiert, 6 Klassen mit Beweglichkeiten zwischen 0,017 bis 0,00063 cm, in äußerst getrockneter Luft noch Werte zwischen 0,22 bis 0,028 cm, bei dem Alter von einigen Minuten noch solche bis zu  $5 \cdot 10^{-5}$  cm. Die Nachprüfung dieser Ergebnisse erschien mit Rücksicht auf die oben geäußerten Bedenken notwendig.

1) Proc. Roy. Irish. Acad. A. **33**. 1916.

2) Alfons Bühl, Ann. d. Phys. **80**. S. 137. 1926. Die komplizierten bei Hg vorliegenden wasserfallelektrischen Verhältnisse finden dort eingehende Behandlung.

3) J. A. Clelland und P. J. Nollan, Proc. Roy. Irish. Acad. A. **35**. S. 1. 1919.

*Methode der Messung mit dem Doppelkondensator.* Zur Bestimmung der Beweglichkeit dient neben dem Wechselstromverfahren nach Rutherford vorwiegend der Zylinderkondensator mit zentral angeordnetem Innenstab, der zum Elektrometer führt. Die ionenhaltige Luft strömt mit konstanter Geschwindigkeit durch das Feld. Die Stromspannungskurve ist bei kontinuierlicher Größenverteilung gekrümmt; bei Vorhandensein gesonderter Größen besteht sie aus aneinandergereihten Geradenstücken, die aber bei einer größeren Zahl von Gruppen nur bei genügender Meßgenauigkeit von einer gekrümmten Kurve zu unterscheiden sind.<sup>1)</sup>

Demgegenüber besitzt der zuerst von Zeleny benutzte Kondensator mit Doppelelektroden, die geringen Abstand voneinander haben, größeres Auflösungsvermögen. Nur die eine Elektrode führt zum Elektrometer, während das elektrische Feld sich über beide Elektroden erstreckt.<sup>2)</sup>

Eine einheitliche Ionengröße erzeugt einen Linienzug mit scharfer Spitze, wie Fig. 2 zeigt. Beträgt die Länge der isolierten Elektrode ein Drittel von der geerdeten, so ist  $AB = \frac{3}{4}AC$  in Fig. 2. Bei der Spannung  $C$  gelangen gerade keine Ionen mehr zum isolierten Innenstab. Die Bestimmung der kleinsten, in einem Größengemisch vorhandenen Beweglichkeiten ist auf solche Weise im allgemeinen genauer möglich, als mit dem einfachen radialen Kondensator, bei dem die Lage des Sättigungspunktes meistens nur ungefähr ermittelt werden kann.

Sind mehrere einheitliche Größen vorhanden, so resultiert ein eckiger Linienzug, wie die ausgezogene Linie in Fig. 2 ver-

1) In den meisten Fällen reicht die Genauigkeit der Messung nicht aus, um die Verbindung von Beobachtungspunkten durch Geradenstücke zu rechtfertigen. (Vgl. J. Franck, Jahrb. der Radioaktivität 9. S. 242. 1912.) Bei genügend langsamer, konstanter Strömungsgeschwindigkeit, Konstanz von Ionisation und genügendem Durchmesser des Kondensators (2 cm) werden keine Knicke vorgetäuscht, wie die andernorts mitgeteilten Kurven (Ann. d. Phys. 76. S. 501. 1925; Fig. 4) belegen, und ebenso kommen deutlich vorhandene Gruppen im Kurvenlauf auch zum Ausdruck, wenn Diffusion und Rekombination unmerklich sind (z. B. bei Ionendichte von  $10^5/\text{ccm}$ ), wie z. B. Fig. 11 weiter unten zeigt; vgl. auch die von Becker mitgeteilte Kurve (Ann. d. Phys. 36. S. 251. 1911; Fig. 8, Kurve  $k$ ), welche einen sehr scharfen reellen Knick zum Vorschein kommen läßt (näheres darüber weiter unten).

2) Vgl. die Abbildung Ann. d. Phys. 76. S. 500. 1925, Fig. 3; es ist dort Innenladung bevorzugt, der Außenzylinder ist geerdet.





stark schwächenden Spuren organischer Dämpfe, z. B. Paraffindampf, streng vermieden.<sup>1)</sup> Ein geeignet angeordneter Rotamesser zeigte die beförderte Luftmenge an und ermöglichte die Konstanz des Druckes während der Messung zu überwachen und geringe Änderungen durch Regulierung des Bombenventils augenblicklich zu beseitigen. Bei Entnahme von im Mittel 180 l/Std. blieb der Druck mehrere Tage lang gut konstant.

Etwa in der Bombenluft vorhandene Ionen wurden im radialen Vorfeld beseitigt, meistens gelangte jedoch keine merkbare Ladung bis zum Kondensator.

Der gewöhnliche Feuchtigkeitsgehalt der Bombenluft betrug im Mittel  $9 \text{ g/m}^3$  bei  $18^\circ \text{C}$ ; teilweise erfolgte intensive Trocknung mit  $\text{CaCl}_2$  und konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  oder  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Die absolute Feuchtigkeit betrug, extrapoliert nach den Angaben von

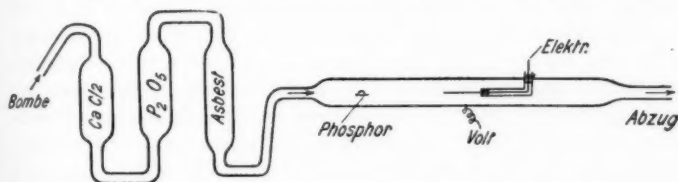


Fig. 3. Schematische Skizze

Daudt<sup>2)</sup>, maximal  $0,01 \text{ g/m}^3$ . Der Luft beigemischte Tröpfchen wurden im dahinter geschalteten Wattefilter, an dessen Stelle später ein Asbestfilter trat (näheres weiter unten), abgefangen. Ein die Kernzahl (neutrale den Ionen zur Anlagerung dienende Komplexe) vergrößernder Einfluß von Spuren mitgeführter Schwefelsäuredämpfe in Verbindung mit dem vom Phosphor erzeugten Ozon wurde nicht bemerkt, da bei gleicher Trocknung mit  $\text{P}_2\text{O}_5$  die maximalen Ionengrößen konstant blieben; andernfalls wäre eine Vergrößerung zu erwarten gewesen. Hinter dem Filter folgte zur Dämpfung der durch das Sprudeln verursachten Stöße der Druckluft eine 25 Liter fassende Flasche.

Der Phosphor befand sich in einem geerdeten Messingrohr (Durchmesser 2 cm), an das der Kondensator sich anschloß. Das Phosphorstückchen (mittlerer Durchmesser 5 mm) von

1) Vgl. M. Centnerszwer, Zeitschr. f. phys. Chem. **26**, S. 1. 1898.

2) W. Daudt, Zeitschr. f. phys. Chem. **106**, S. 256. 1923.

Halbkugelform wurde auf ein Deckglas gelegt, so daß die Luft über das in der Rohrmittle befindliche Stück mit gleichmäßiger Geschwindigkeit hinwegströmte. Diese Anordnung erwies sich als die bei weitem geeignetste, bei der störende, wechselnde Feuchtigkeitsschichten äußerst vermieden wurden. Die phosphorhaltige Luft strömte in den Abzug, wie die schematische Skizze, Fig. 8, zeigt.

Die Reinigung des Phosphors<sup>1)</sup> erfolgte in konzentriertem Kaliumbichromat mit Zusatz von verdünnter Schwefelsäure und in destilliertem Wasser. Er wurde in ausgekochtem, destillierten Wasser aufbewahrt und blieb längere Zeit weiß und durchscheinend.

*Berücksichtigung störender Effekte:* Der Einfluß der Luftfeuchtigkeit auf die Ionisation äußert sich leicht in merklichen Schwankungen der erzeugten Ionenmengen, verursacht durch wechselnde, die Oxydation beeinflussende Feuchtigkeitsschichten auf der Phosphoroberfläche, wie sich an dem veränderlichen Leuchten im Dunkeln leicht verfolgen läßt. Sie sind bei Zimmerfeuchtigkeit kaum vermeidbar. Bei intensiver Trocknung lassen sich gut konstante Verhältnisse erzielen; der Phosphor leuchtet gleichmäßig und die Ionisation ist beständig genug. Mit dem Doppelkondensator läßt sich auch in feuchter Luft die Untersuchung der Größenverteilung mit Erfolg vornehmen, da die erforderliche Genauigkeit geringe Streuung der Meßpunkte zuläßt.

Geringe Änderungen der Temperatur (es genügen wenige Zehntel Grad) lassen einen Umstand hervortreten, der leicht die Anwesenheit gesonderter Gruppen vortäuschen kann. Man beobachtet, daß bei gleicher Spannung am Kondensator und im übrigen konstanten Verhältnissen (abgesehen von den Temperaturdifferenzen) in feuchter und getrockneter Luft die Aufladung plötzlich erheblich steigt oder fällt, z. B. auf den doppelten Wert oder die Hälfte. Hier aber handelt es sich nicht um Diskontinuitäten der Größenverteilung, sondern um *plötzlich erfolgende Umladungen der gesamten Ionenmenge* derart, daß die z. B. mehrfache Ladung der Ionen auf die Hälfte sinkt oder entsprechend steigt.<sup>2)</sup> Auf diesen für die Natur der Phos-

1) Näheres bei M. Centnerszwer, a. a. O.

2) Die Besonderheit dieser Ladungsänderung, die mit der fraglichen Gruppenbildung nichts gemein hat, dürfte McClelland und Nolan entgangen sein.

phorionisation entscheidenden Effekt sei hier nur soweit hingewiesen, als es zur vorliegenden Frage erforderlich ist.<sup>1)</sup> Er läßt sich jedoch, wie unten gezeigt, deutlich unterscheiden, von einer auf Hervortreten einer Größenklasse hindeutenden starken Änderung der Ladung, die bei nahe nebeneinanderliegenden Spannungen erfolgen könnte, nicht jedoch, wie jener Vorgang, bei völlig gleicher Kondensatorspannung.

Es sei noch kurz die Benutzung des Wattefilters für die vorliegenden Versuche begründet.<sup>2)</sup> Wie Lenard und Ramsauer fanden, gibt das Wattefilter nach längerem Gebrauch noch Dämpfe ab, vorwiegend Wasserdämpfe. Dies ließ sich gut bestätigen, indem frische Watte die durch Phosphor in getrockneter Luft erzeugte Ionenmenge erheblich vergrößerte, ein untrügliches Zeichen für von der Watte abgegebenen Wasserdampf, der bei längerem Gebrauch des Filters aber nur spurenweise mitwirkt und die Konstanz der erzeugten Ionenmenge nicht gefährdet. Die Ionen fielen lediglich, wie zu erwarten, etwas größer aus; so wuchsen die mit frisch geglühtem Asbestfilter erhaltenen größten Radien von  $2,3 \cdot 10^{-6}$  cm bei Filterung mit Watte auf  $2,6 \cdot 10^{-6}$ . Da es sich im Vorliegenden vor allem darum handelt, Konstanz der Ionisation zu erzielen, so ist die geringe Abnahme des Trocknungsgrades belanglos. Im Verlauf der Messung wurde das Asbestfilter bevorzugt. Die von der Watte befreiten Spuren fremder Dämpfe<sup>3)</sup> (Ammoniak) sind bei längerem Gebrauch des Filters zweifellos verschwindend gering, so daß eine merkliche Erhöhung der zur Anlagerung dienenden Kernzahl dadurch nicht verursacht wird.<sup>4)</sup>

## Durchführung und Ergebnisse der Messungen

### 1. Getrocknete Luft

Während einer Messung blieb die Temperatur genügend konstant, die Änderungen betrugen weniger als  $1^{\circ}$  C.

1) In einer folgenden Arbeit wird näher darauf eingegangen.

2) Von einer eingehenden Behandlung dieser Frage in den Arbeiten von Lenard u. Ramsauer (Heidelberger Akad. 1910/11) erhielt Verfasser erst im Laufe der Untersuchung Kenntnis.

3) Heidelberger Akad. 16. S. 10. 1911.

4) Über Entstehung und Bedeutung der neutralen Kerne vgl. eingehende Bearbeitung bei Lenard u. Ramsauer (a. a. O.) und bei Becker (a. a. O.).

Die bei dem Alter<sup>1)</sup> von 2 Sek. mit Beckers Kondensator erhaltenen Kurven gibt Fig. 4<sup>2)</sup> wieder. Die Beobachtungspunkte schließen sich dem eingezeichneten Kurvenzug völlig an. Geringe Abweichungen innerhalb der Grenzen der Genauigkeit können nicht als Sprünge gedeutet werden.

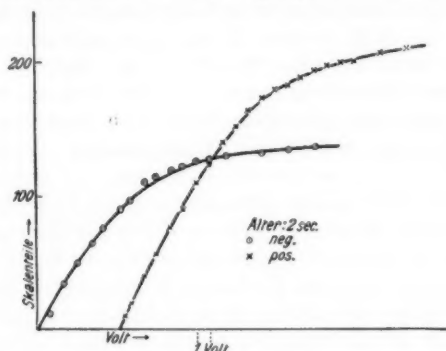


Fig. 4

Sieht man von den den langsamen Ionen zukommenden Gruppen (4 Gruppen von  $3 \cdot 10^{-4}$  bis  $5 \cdot 10^{-5}$  cm mit Radien von rund  $10^{-5}$  cm) ab, die erst bei dem Alter von mehr als

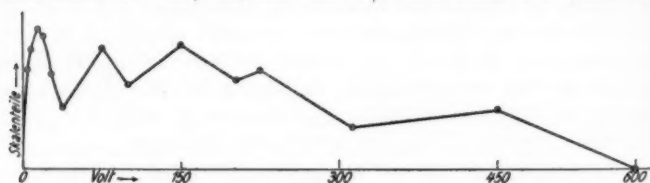


Fig. 5

1 Minute hervortreten, so wäre nach den Angaben von Mc Clelland und Nolan der in Fig. 5 eingezeichnete Linienzug mit dem Doppelkondensator zu erwarten, wenn man die im Maxi-

1) Das Alter der Ionen bedeutet im folgenden die Zeit, die ein begrenztes Luftquantum braucht, um vom Phosphor bis zur Mitte der zum Elektrometer führenden Elektrode zu gelangen. Sie ist nicht identisch mit dem mittleren Alter der Ionen oder dem Alter eines beliebigen Ions, da die Ionen größtenteils nicht direkt am Phosphor, sondern erst allmählich im Luftstrom entstehen.

2) Es bedeutet allgemein das Zeichen:  $\odot$  negative Ionen,  
 $\times$  positive Ionen.

zum entladene Menge jeder Gruppe gleichsetzt, was erlaubt ist, da die Mengen der großen Ionen überwiegen sollen; die Gruppe, welche der Spitze bei 450 Volt zugehört ( $w = 10^{-3}$  cm), würde ungefähr 50% der gesamten Ionenmenge ausmachen. Die erste Spitze bei 20 Volt wäre nur bei Trocknung zu erwarten, insgesamt würden 4 deutliche Höcker sichtbar.

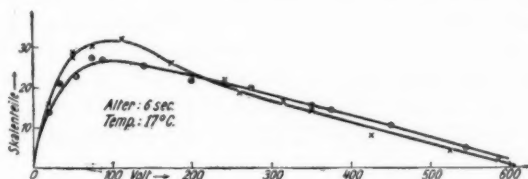


Fig. 6

Die Messungen aber stehen in völligem Gegensatz dazu. Fig. 6 und 7 enthalten einige charakteristische Kurven, die sämtlich gleichmäßige Krümmung zeigen. Die Lage des Maximums entspricht der überwiegend entladenen Größe mit Beweglichkeiten zwischen  $2-5 \cdot 10^{-3}$  cm; die größten Ionen haben Werte von  $1 \cdot 10^{-3}$  cm und weniger. Geringe Streuung der gemessenen Punkte, wie in Fig. 6, ist kaum vermeidbar, sie gruppieren sich aber im Mittel um den eingezeichneten Linien-

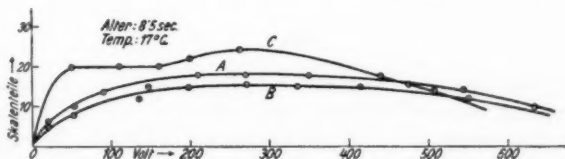


Fig. 7

zug. Kurve B in Fig. 7 wurde kurz nach Kurve A erhalten; die geringe Abnahme der Ausbeute ist vermutlich auf Temperatureinfluß zurückzuführen. In Kurve C, Fig. 7 tritt ein enger Größenbereich bei 300 Volt stärker hervor, ähnlich bei 100 Volt in Fig. 6. Die Lage der Maxima ist leicht Änderungen unterworfen, verursacht durch die Ausbildung der neutralen Kerne und die lokale Intensität der Ionisierung.<sup>1)</sup>

1) Vgl. Anm. 1, S. 272.

Einen auffallend scharfen Knick zeigt Fig. 8 an. Es ist aber sofort ersichtlich, daß er keineswegs eine Gruppe andeutet. Denn, wie sich leicht zeigen läßt (vgl. oben die Angaben über die Doppelkondensatormethode, auch Figg. 2 und 5), kann die Neigung eines ansteigenden Kurvenstückes, verursacht durch eine hervortretende Ionengröße, gegen die Voltachse höchstens so groß ausfallen, daß ihre rückwärtige Verlängerung auf den Nullpunkt zielt (sonst auf die Skalenteilachse, *aber niemals auf die Voltachse*). Die scharfen Sprünge bei *a* und *b* bedeuten vielmehr, wie oben erklärt, plötzliche Sprünge der Gesamtladung der Ionen. Die benachbarten Beobachtungen in *a* wurden bei 165 bzw. 170 Volt angelegter Spannung gemacht;

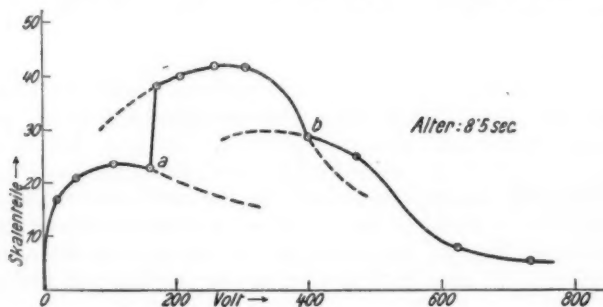


Fig. 8

nur selten läßt der Moment der Umladung bei konstanter Temperatur sich elektrometrisch verfolgen, indem bei derselben Spannung zwei gleich aufeinanderfolgende Messungen verschiedene Aufladung angeben. Bei variabler Temperatur wurde aber solches Springen der Ladungen direkt beobachtet. Der Unterschied der Figg. 6 und 7 gegenüber Fig. 8 legt ebenso nahe, daß eine Besonderheit mitwirkt. Die gestrichelten Linien geben den Verlauf an, der ohne Ladungsänderung mit deutlich vorhandener Kontinuität sich vollzogen hätte.

## 2. Feuchte Luft

In der Luft von Zimmerfeuchtigkeit ist die Ausbildung der langsamen Ionen bedeutenderen Schwankungen ausgesetzt als in getrockneter Luft, da die Oxydation durch wechselnde

Feuchtigkeitsschichten auf der Phosphoroberfläche, wie erwähnt, beeinflußt wird und infolgedessen Ionisation und Erzeugung der großen neutralen Kerne, der Phosphoroxyde, stark beeinträchtigt werden. Beide Umstände aber bedingen die Größenverteilung der Ionen in einem gegebenen Augenblick.

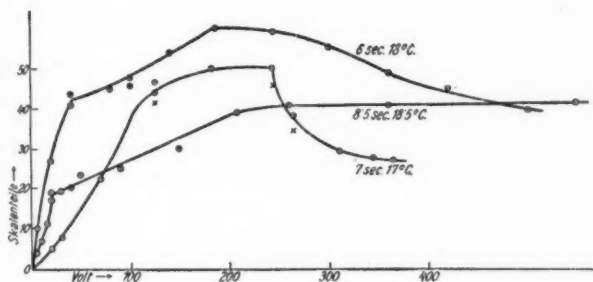


Fig. 9

Es ist daher auch nicht verwunderlich, daß die Messungen in feuchter Luft ungleichmäßiger verlaufen und durch geringste Temperaturänderung stark gestört werden. Die bei dem Alter von 6—16 Sek. erhaltenen Resultate zeigen teils durchaus kon-

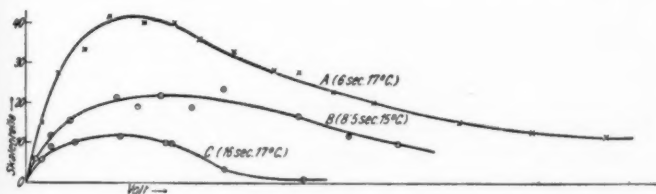


Fig. 10

tinuierlichen Verlauf, teils auch Knicke bei beliebig wechselnden Spannungen an (Figg. 9 und 10). Ionenalter und Temperatur waren wenig verschieden, abgesehen von Kurve C, die bei doppeltem Alter (16 Sek.) gemessen wurde. *Konstante Gruppen sind demnach auch in feuchter Luft keinesfalls vorhanden.* Schon die Lage der Knicke (Fig. 9) bei verschiedener Spannung deutet an, daß ihr Auftreten auf Einfluß von Temperatur und

Feuchtigkeit zurückzuführen sind. Um gesonderte Größen dürfte es sich auch in diesem Falle nicht handeln, sondern eher um engere, mindestens einseitig deutlicher begrenzte Bereiche. Dafür sprechen die in Fig. 10 enthaltenen Kurven. Die Voltzahl ist für jede Kurve verschieden. Sogar nach 16 Sek. ist noch ein weiter gleichmäßiger Bereich vorhanden, die kleinsten Beweglichkeiten betragen weniger als  $10^{-3}$  cm.

In feuchter Luft ergibt sich demnach dasselbe Resultat wie in stark getrockneter Luft, daß nämlich prinzipiell ein *kontinuierlicher Bereich* vorliegt, wie übrigens unsere bisherige Kenntnis über die Beteiligung des Wassers an der Ausbildung der großen Ionen erwarten läßt, seitdem einmal die grundsätzliche Vorstellung über das Auftreten gesonderter Größen in trockener Luft widerlegt ist. Wie Becker näher verfolgte<sup>1)</sup> und die Größenmessungen an den Ionen des Phosphors bestätigen<sup>2)</sup>, hat wechselnde Feuchtigkeit Zunahme der Größen der neutralen Kerne zur Folge, an welche die normalen Ionen mit Radien von  $10^{-7}$  cm sich anlagern, und somit auch der Ionen selbst. Anlagerung von Wassermolekülen an die normalen Ionen, so daß Radien von bedeutend mehr als  $10^{-7}$  cm entständen, kommt, wie Lenard, Ramsauer<sup>3)</sup> und Becker<sup>4)</sup> zeigten, nicht in Betracht. Im Falle des Phosphors wird der Wasserdampf von den Oxyden in starkem Maße gebunden, so daß diese in feuchter Luft als bekannter Phosphornebel sichtbar werden und die langsamen Ionen mikroskopische Sichtbarkeit erreichen.<sup>5)</sup> Das Wachstum der Ionen erfolgt aber nicht so, daß bestimmte diskrete Ionengrößen erhalten bleiben — dann müßte eine experimentell verfolgbare, sprunghafte Vergrößerung eintreten —, vielmehr spielt der Vorgang sich in der Weise ab, daß die ungeladenen Kerne der Phosphoroxyside, die sich über ein breites Größenintervall erstrecken, gleichmäßig anwachsen und somit auch die Ionengrößen in kontinuierlich wahrnehm-

1) a. a. O.

2) Näheres Eingehen auf die absoluten Ionengrößen liegt nicht in der Absicht vorliegender Untersuchung. Vgl. F. Harms, *Physik. Zeitschr.* 4. S. 438. 1903; 5. S. 93. 1904; *Jahrb. der Radioaktivität* 1. S. 291. 1904.

3) *Heidelberger Akad.* 16. S. 9. 1911.

4) a. a. O.

5) Vgl. K. Przibram, *Wiener Ber.* 119. IIa. 1910. Die dort vorhandenen hohen Ladungen sind zum Teil durch Zusammenlagerung entstanden.



barem Übergang zunehmen. Sie überdecken ein breites Größengebiet mit verschieden dichter Lagerung ohne merkbare Lücke.

### III. Radioaktive Erzeugung der Ionen.

Über das Vorhandensein von Gruppen bei Erzeugung durch lichtelektrischen Effekt oder Elektronen- und Ionenstoß liegen widersprechende Ergebnisse vor. W. B. Haines<sup>1)</sup> glaubte bei Ionisierung mit  $\alpha$ -Strahlen auf Gruppen in  $H_2$  und  $N_2$  schließen zu können; seine Resultate sprechen für Anlagerung von einzelnen Molekülen (vgl. Anm. 1, S. 262, vorl. Abh.). Kia Lok Yen<sup>2)</sup> konnte dies aber nicht bestätigen. J. J. Nolan<sup>3)</sup> findet bei lichtelektrischem Effekt an Metallplatten in Luft ebenfalls Gruppen. Dagegen wenden sich Blackwood<sup>4)</sup> und L. B. Loeb.<sup>5)</sup> Ebenso fanden Tyndall und Grindley<sup>6)</sup> bei dem kurzen Alter von 0,01—0,1 Sek. mit einer besonders empfindlichen Methode fast einheitliche Beweglichkeit.

Das Folgende liefert einen Beitrag zu der strittigen Frage. Die Auffassung, daß keine Gruppen vorliegen, bestätigt sich im wesentlichen. Es wird aufmerksam gemacht auf das Hervortreten einer Gruppe innerhalb eines fast kontinuierlichen Bereiches.

Die oben benutzte Anordnung liegt auch den folgenden Messungen zugrunde. An Stelle des Phosphors tritt ein  $\alpha$ -,  $\beta$ - und  $\gamma$ -Strahlen aussendendes Thoriumpräparat oder ein mit Th-Emanation belegtes Aluminiumblech von 1 qcm Fläche, entsprechend der geeigneten Intensität der Ionisierung. Das Präparat befand sich in geerdetem Messingrohr, das zu dem einfachen radialen Kondensator führte. Neben Beckers Kondensator wurde ein solcher mit Innenstablänge von 3 cm, äußerem Radius 10 mm, innerem Radius 0,5 mm verwendet. Die Größenverteilung wurde unter Variation des Alters, des Feuchtigkeitsgrades und der Mitwirkung von anlagerungsfähigen Kernen untersucht.

1) W. B. Haines, Phil. Mag. [6] 30. S. 503. 1915; 31. S. 339. 1916.

2) Kia Lok Yen, Phys. Rev. [2] 11. S. 327. 1918.

3) J. J. Nolan, Phys. Rev. [2] 24. S. 16. 1924.

4) O. Blackwood, Phys. Rev. [2] 19. S. 281. 1922; 20. S. 499. 1922.

5) L. B. Loeb, Phys. Rev. [2] 25. S. 101. 1925.

6) A. M. Tyndall u. G. C. Grindley, Proc. Roy. Soc. A. 110. S. 341. 1926.

Die Ergebnisse gehen aus Figg. 10 und 11 hervor. Wir betrachten zunächst den Fall intensiver Trocknung und Filterung der Bombenluft in der Reihenfolge:  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ , gegläutes Asbestfilter,  $\text{CO}_2$ -Kühlspirale, welche nach Becker<sup>1)</sup> imstande ist, die fremden Dampfspuren, welche zur Kernbildung mit Ozon Anlaß geben, zurückzuhalten.<sup>2)</sup> Der Abstand des Präparats vom Kondensator (min. 15 cm, max. 80 cm) war so bemessen, daß Ionisierung im Felde keinesfalls merkbar stattfand. Ferner hatten Diffusion und Rekombination während der Entladung im Kondensator keine Abrundung der Kurven zur Folge; auch die geringe Rundung der Kurven A und B (Fig. 11) im Gebiet der Sättigung darf der Größenverteilung zugeschrieben werden, wie aus anderen, hier nicht mit-

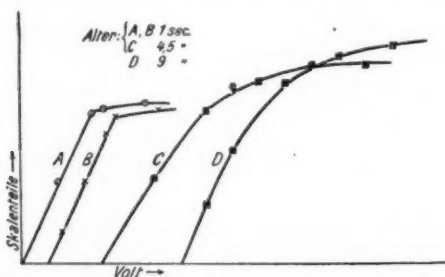


Fig. 11

geteilten Beobachtungen, die ganz scharfen Knick zeigten, hervorgeht. Die Ionenkonzentration betrug  $2 \cdot 10^5/\text{cm}$ . Bei den Messungen (Fig. 11, C und D; Fig. 12) betrug die Konzentration rund  $10^6/\text{cm}$ . Doch beeinträchtigt auch in diesem Fall die Rekombination den Kurvenlauf in 1 Sek. unmerklich, wie Berechnung der kinetischen Stoßzahl unter Berücksichtigung des Einflusses der Ladung ergibt.

Das Alter in Kurven A und B Fig. 11 beträgt 1 Sek.; Aufladung der Innenelektrode (max. 0,12 Volt) und Kontakt-

1) a. a. O.

2) Es scheint nicht ausgeschlossen, daß doch noch minimale Dampfspuren schwache Kernbildung verursacht und zur Vergrößerung der Ionen beigetragen haben, ohne daß aber eine Entstellung des gesuchten Effektes dadurch zu erwarten wäre.

potential (0,1 Volt positiv innen gegenüber dem geerdeten Außenzylinder) sind berücksichtigt. Es ist fast einheitliche Beweglichkeit von 1,82 cm, zu geringem Teil bis 1,2 cm vorhanden<sup>1)</sup>, in Übereinstimmung mit Tyndall und Grindley, die bei dem Alter von 0,1 Sek. fast einheitliche Größe fanden. Nach 4,5 und 9 Sek. (Kurve C und D, Fig. 11) liegen gleichmäßige Bereiche zwischen 0,91—1,82 cm und zwischen 0,27 bis 1,82 cm vor; Becker fand für die kleinste Beweglichkeit 0,3 cm nach 12 Sek. bei Erzeugung mit Röntgenstrahlen.

Ähnliches zeigt sich in kernhaltiger Luft. Bei Trocknung ( $P_2O_5$ , Asbest) wurde vorwiegend kontinuierliches Intervall von 0,27—1,82 cm nach 9 Sek. erhalten (A, Fig. 12). Die den negativen Ionen zugehörige Kurve C weist einen deutlichen

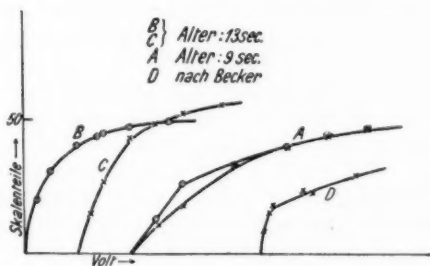


Fig. 12

Knick auf, der nicht auf Streuung zurückzuführen ist (Genauigkeit 4 Proz.). Er ist auf einfache Weise erklärbar. Die Kernkonzentration, erzeugt durch die  $\beta$ -Strahlen des Präparats, ist zwar gering, so daß die bei Trocknung mit  $CO_2$  vorhandene Beweglichkeit von 0,27 cm nicht unterschritten wird. Die Anlagerung an die vorhandenen Kerne beschleunigt aber die Ausbildung der größeren Ionen; die kleineren mit Beweglichkeiten von 1,82 cm kommen auf solche Weise als Knick zum Vorschein.<sup>2)</sup> Mit wachsendem Alter und in unfiltrierter Luft von

1) Die Beweglichkeiten sind bezogen auf  $0^\circ$  und 760 mm Hg.

2) Eine ähnliche Beobachtung teilt Becker mit (Ann. d. Phys. 36. S. 251. 1911). Die dort wiedergegebene Kurve k in Fig. 8 (Kurve D, Fig. 11 im vorliegenden) zeigt ebenfalls scharfen Knick, dem eine Beweglichkeit

Zimmerfeuchtigkeit verschwindet der Knick (*B* und *C*, Fig. 12); die Beweglichkeiten liegen zwischen 0,10—1,30 cm.

### Ergebnisse

1. Es wird gezeigt, daß eine Arbeit von P. J. Nolan die experimentell gesicherte Tatsache, daß keine Gruppenbildung im Falle der Wasserfallelektrizität vorliegt, bestätigt, nicht aber widerlegt nach ihres Verf.'s Meinung.

2. Es wird experimentell nachgewiesen, daß bei der durch oxydierenden Phosphor erzeugten Ionisation in überwiegendem Maße ein kontinuierliches Größenintervall vorliegt. Lediglich in feuchter Luft treten unter günstigen Bedingungen bei wechselnden Einflüssen von Feuchtigkeit und Temperatur auf Kernbildung und Ionisation engere Größenbereiche innerhalb sonst kontinuierlicher Verteilung hervor, die aber keinesfalls im Sinne von McClelland und P. J. Nolan als konstante Größenklassen gedeutet werden dürfen.

3. Es bestätigt sich, daß auch bei radioaktiver Ionisierung in filtrierter und kernhaltiger Luft bei verschiedener Feuchtigkeit gleichmäßige Verteilung der Ionengrößen vorliegt (ausgenommen den Fall aus je 1, 2, 3 usw. Molekülen bestehender konstanter Größen). Das gelegentliche Hervortreten eines Knicks in der Stromspannungskurve wird in einfacher Weise durch den Prozeß der Anlagerung gedeutet.

Hrn. Geheimrat J. Zenneck möchte ich auch an dieser Stelle für seine stets bereitwillige Unterstützung vorliegender Arbeit ergebensten Dank sagen.

München, Physikal. Institut der Techn. Hochschule.  
Juni 1926.

---

von 1—2 cm entspricht. Er kommt zum Ausdruck, weil durch verzögerte Zuleitung der Kerne, nachdem inzwischen die normale Ionengröße sich ausgebildet hatte, erst teilweise Anlagerung stattgefunden hat; die anderen dort mitgeteilten Kurven sind gleichmäßig gekrümmt und bestätigen, daß bei besonders hohen Konzentrationen und Größen der Kerne ebenfalls keine Gruppenbildung bemerkbar ist. Für die Diskussion der dortigen Kurven gilt auch vorwiegend „Diff. + Rek. = 0“ während der Dauer der Entladung im Kds.

(Eingegangen 8. Juli 1926)

---

#### 4. Zur Intensität der Bandenlinien und des Affinitätsspektrums zweiatomiger Moleküle; von E. Fues

Inhalt: § 1. Schwingungsamplituden und Strahlungsintensität. Die Matricelemente als Intensitätsfaktoren. — § 2. Berechnung der zum Linienspektrum gehörigen Matricelemente. — § 3. Die Einbeziehung des kontinuierlichen Spektrums. — § 4. Die zum Affinitätsspektrum gehörigen Intensitätsfaktoren.

##### § 1. Schwingungsamplituden und Strahlungsintensität Die Matricelemente als Intensitätsfaktoren

Nach der Schrödingerschen Theorie<sup>1)</sup> ist bei dem einem Einkörperproblem entsprechenden Schwingungsvorgang die Verteilung der räumlichen Dichte der Elektrizität wahrscheinlich proportional der Funktion

$$(1) \quad \psi \bar{\psi}.$$

Ein solcher Ansatz führt, wenn überwiegend höhere Eigenschwingungszustände als angeregt betrachtet werden, zum Umlaufen der Ladung als „Wellenpaket“ auf den Bahnen der gewöhnlichen Mechanik, ungefähr im Sinne der Bohrschen Theorie. Dagegen erscheint in niedrigen Anregungszuständen das Elektron weitgehend aufgelöst.<sup>2)</sup>

Die Heisenbergschen Matricelemente  $q^{ji}$  ( $q$  sei eine der cartesischen Koordinaten  $xyz$  des geladenen Massenpunkts) erfahren von diesem Standpunkt aus eine einfache Deutung: Sie sind nichts anderes als (bis auf einen Faktor) das Raumintegral über denjenigen Anteil des elektrischen Moments des Schwingungsvorgangs, welcher mit der Frequenzdifferenz

$$(2) \quad \nu_{ji} = \frac{E_j - E_i}{h}$$

1) E. Schrödinger, 1., 2., 3. und 4. Mitteilung: Ann. d. Phys. 79. S. 361. 489; 80. S. 437; 81. S. 109. 1926 (als I—IV zitiert). Note über den Zusammenhang mit der Born-Heisenbergschen Matrizenmechanik (B.-H.): Ann. d. Phys. 79. S. 734. 1926.

2) Vgl. E. Schrödinger, Der Übergang von der Mikro- zur Makromechanik, Naturwiss. 14. S. 664. 1926.

in Richtung  $q$  hin und her schwingt. Formal sind sie gegeben durch

$$(3) \quad q^{jl} = \int q u_j u_l d\tau,$$

wenn  $u_j u_l$  zwei der Schrödingerschen Wellengleichung

$$(4) \quad \Delta \Psi + \frac{8\pi^2}{h^2} (E - V) \Psi = 0$$

genügende Eigenfunktionen sind, die dem diskreten Spektrum angehören. Es ist überdies angenommen, daß sie auf

$$(5) \quad \int u_j^2 d\tau = 1$$

bereits normiert sind, denn nur so erfüllen die  $q^{jl}$  die für Matrixelemente vorgeschriebenen allgemeinen Rechenregeln.

Allein die Frage nach der Größe des elektrischen Moments einer Partialschwingung ist mit der Berechnung der  $q^{jl}$  noch nicht völlig beantwortet. Denn wenn einerseits die  $l$ -te Eigenschwingung

$$u_l \cdot e^{2\pi i \left( \frac{E_l}{h} t + \delta_l \right)}$$

durch (5) in formaler Weise eine Normalamplitude erhalten hat, so ist sie andererseits noch mit einem Amplitudenfaktor  $a_l$  zu versehen, der jeweils dem physikalischen Problem anzupassen ist und in mannigfaltiger Weise von den Anregungsbedingungen, der Temperatur, der Strahlungsdämpfung usw. abhängen wird.  $\Psi$  in Formel (1) ist also zu denken als

$$(6) \quad \Psi = \sum a_l u_l e^{2\pi i \left( \frac{E_l}{h} t + \delta_l \right)}.$$

Davon erhält die  $j$ -te  $q$ -Komponente des elektrischen Moments nach (1) noch den Faktor  $a_j a_l$ . Wir kommen so zu der Formel ( $\mathfrak{M}$  sei das elektrische Moment)

$$(7) \quad \mathfrak{M}_q^{jl} = a_j a_l \cdot q^{jl}.$$

Daraus folgt nach klassisch-elektrodynamischen Prinzipien die absolute Intensität der gesamten Ausstrahlung mit Frequenz  $\nu_{jl}$  und Schwingungsrichtung  $q$ :

$$(8) \quad J_{\nu_{jl}} \sim \nu_{jl}^4 a_j^2 a_l^2 (q^{jl})^2.$$

Als Faktor in dieser Formel tritt das Quadrat des Matrixelements  $q^{jl}$  auf. Der Bestimmung dieses Proportionalitäts-

faktors, nicht der absoluten Intensität, sollen die nachfolgenden Rechnungen dienen.

Die Deutung der seither benutzten Gleichungen, insbesondere der grundlegenden Gleichung (1), ist zunächst an den Fall des Einkörperproblems gebunden, die Formeln sind also auf das Molekülspektrum nicht ohne weiteres anwendbar. Man kann aber auch hier näherungsweise von einem Einkörperproblem sprechen, wenn man speziell solche Moleküle betrachtet, die einerseits keine Translationsbewegung besitzen, deren eines Atom andererseits (sagen wir Nr. 2) so sehr an Masse überwiegt, daß sein Zentrum nahe mit dem Schwerpunkt des ganzen Gebildes zusammenfällt. Der Raum, der auf Atom Nr. 2 bezogenen relativen Koordinaten ist dann identisch mit dem Anschauungsraum und die Gleichungen (1 bis 8) behalten, jedenfalls was die zu Atom 1 gehörige Ladungsdichte und die von seiner Bewegung herrührende Ausstrahlung anlangt, ihren Sinn. Es soll nicht verschwiegen werden, daß trotzdem noch eine Lücke in dem Bilde bleibt, denn es fehlt die das Atom 2 repräsentierende Welle und Ladung. Herr Schrödinger hat (IV, § 7) angegeben, auf welche Weise diese Schwierigkeit, die bei jedem Mehrkörperproblem auftritt, gelöst werden kann. Wir behalten uns vor später darauf zurückzukommen und beruhigen uns einstweilen mit dem Hinweis auf die bekannte weitgehende Reduzierbarkeit des Zweikörperproblems auf ein Einkörperproblem in der Makromechanik, die in der Wellenmechanik sicherlich ihr Analogon hat. Wir berechnen daher die Matrixelemente, die zu den relativen cartesischen Koordinaten

$$(9) \quad \begin{cases} x = x_1 - x_2 = r \sin \vartheta \cos \varphi \\ y = y_1 - y_2 = r \sin \vartheta \sin \varphi \\ z = z_1 - z_2 = r \cos \vartheta \end{cases}$$

gehören und erwarten, daß ihrem Quadrat die Intensität des von  $x$ ,  $y$  bzw.  $z$ -Komponente des elektrischen Moments ausgestrahlten Lichtes proportional sei.

Zwei andere Erweiterungen der obigen Formeln sollen dagegen hier eingeführt werden. Zunächst: Was für einen Einfluß hat es auf die Intensität  $v_{ji}$ , wenn einer der Eigenwerte  $E_j, E_i$  oder beide, ein *mehrfacher Eigenwert* ist, d. h. wenn

$n_j$  bzw.  $n_i$  linear unabhängige Schwingungsformen zur selben Frequenz gehören? Schrödinger hat in III, § 4, übereinstimmend mit Born und Jordan angenommen, daß dann alle  $n_j \cdot n_i$  Größen  $(q^j)^2$  gleichmäßig, d. h. mit gleichen Faktoren  $(a_j a_i)^2$  zur Intensität beitragen sollen und hat demgemäß  $(a_j a_i)^2 \cdot \sum (q^j)^2$  als Intensitätsfaktor eingesetzt. Mit andern Worten: Zwei zur gleichen Frequenz gehörige Eigenschwingungen werden als gleich stark erregt angenommen, wobei noch dahingestellt bleiben kann, ob das für das einzelne Molekül oder nur im Mittel gelten soll.

Eigentlich wäre das elektrische Moment des Atoms eine Summe von Ausdrücken der Art (7); wenn im Intensitätsfaktor die Amplitudenquadrate summiert werden, so entspricht das der Vorstellung, daß die wechselseitigen Produkte der elektrischen Einzelmomente, weil mit regellosen Phasenfaktoren behaftet, sich im Mittel wegheben.

Schließlich ist beabsichtigt, nicht bei den Bandenlinien stehen zu bleiben, sondern daneben die Intensität des kontinuierlichen Spektrums zu berechnen, welches nach dem alten Bild dem Übergang von Hyperbelbahn im dissoziierten Zustand zur Ellipsenbahn der gebundenen Atome entspricht und daher als Affinitätsspektrum bezeichnet worden ist. In meiner früheren Arbeit über die Bandenspektren<sup>1)</sup> wurde gezeigt, daß es genau in einem Abstand vom Beginn des diskreten Spektrums einsetzt, welcher — in Schwingungszahlen gemessen — gleich der Dissoziationsarbeit ist, und daß seine Grenze gleichzeitig Häufungsstelle der diskreten Eigenwerte ist. Dem kontinuierlichen Spektrum entsprechen Matrixelemente etwas anderer Art. Born, Heisenberg und Jordan<sup>2)</sup> haben auf sie bereits hingewiesen, doch ist dem Verfasser keine Berechnung solcher Matrixelemente bekannt geworden. Sie werden nach einer ähnlichen Formel wie (3) gewonnen, die aus allgemeinen Überlegungen in § 3 hervorgehen wird. Ihre Integration bietet — das zu zeigen ist der Inhalt von § 4 — keine wesentliche neue Schwierigkeit. Doch tritt eine solche auf, wenn man versucht, für den kontinuierlichen Untergrund des ganzen Spektrums

1) Ann. d. Phys. 80. S. 367. 1926. Im folgenden mit (B) zitiert.

2) M. Born, W. Heisenberg und P. Jordan, Zur Quantenmechanik II, Kap. 3, § 3, Ztschr. f. Phys. 35. S. 590. 1926.



(emittiert beim Sprung von Hyperbelbahn zu Hyperbelbahn nach der alten Vorstellung) Intensitätsfaktoren aufzustellen.

Für die Rechnung seien aus meiner früheren Arbeit die notwendigen Formeln hier zusammengestellt:

Der Wellengleichung entspricht, da wir auf die Translation nicht achten wollen, Gleichung [9]<sup>1)</sup> für den nur von den relativen Koordinaten abhängigen Anteil  $f$  von  $\Psi$ . Nach [10] zerfällt  $f$  in die drei Faktoren  $R \Theta \Phi$ , denen wir noch einen Normierungsfaktor  $a$  beifügen,

$$(10) \quad f = a R(r) \Theta(\vartheta) \Phi(\varphi).$$

Nach [11] ist  $\Theta \cdot \Phi$  eine Kugelflächenfunktion, so daß

$$(11) \quad \Theta = P_{nm}(\cos \vartheta) = \sin^m \vartheta \frac{d^m}{d(\cos \vartheta)^m} P_n(\cos \vartheta)$$

eine zugeordnete Legendresche Funktion  $m$ -ter Ordnung ist und

$$(12) \quad \Phi = \frac{\sin}{\cos} (m \varphi). \quad m = 0, 1, 2 \dots n.$$

$R(r)$  (wie es sich aus dem ungestörten Kratzerschen Molekülproblem ergibt) ist nach [12], [14], [28] und [36]

$$(13) \quad \left\{ \begin{array}{l} R = \varrho^{\frac{k-1}{2}} G_{(e)} \quad \text{mit} \quad \varrho = \frac{r}{r_0} \\ k = \frac{2}{\kappa} \sqrt{1 + \kappa^2 (n + 1/2)^2} \end{array} \right.$$

und  $G_{(e)}$  ist das komplexe Integral [30]

$$(14) \quad G_{(e)} = \int e^{z\varrho} (z - c_1)^{\gamma_1 - 1} (z - c_2)^{\gamma_2 - 1} dz$$

genommen auf einem früher beschriebenen Integrationsweg. Dabei hängen die Konstanten  $c_i \gamma_i$  mit den Eigenwerten

$$A = \frac{8\pi^2 J}{h^2} (E - E_i)^2$$

des Schwingungsproblems, der kleinen Molekülkonstanten

$$\kappa = \frac{h}{4\pi^2 \nu_0 J} (\sim 10^{-2})$$

und der Ordnung  $n$  der Kugelflächenfunktion durch die Formeln [32] zusammen:

1) Die eckige Klammer meint: Gleichung (9) der früheren Arbeit (B).

2) In (B) mit  $A'$  bezeichnet.

$$(15) \quad \begin{cases} c_1 = \pm \sqrt{-A} \\ c_2 = \pm \sqrt{-A} \end{cases} \quad \gamma_i = \frac{1}{2} + \frac{1}{x} \sqrt{1 + x^2(n + 1/2)^2} + \frac{1}{x^2 c_i} \\ = \frac{k+1}{2} \pm \frac{1}{x^2 \sqrt{-A}}.$$

Man hat nun zwischen den Eigenfunktionen des diskreten und kontinuierlichen Spektrums zu unterscheiden.

Für einen diskreten Eigenwert [39]

$$(16) \quad A_{ln} = -\frac{1}{x^2} [V1 + x^2(n + 1/2)^2 + x(l + 1/2)]^{-2}$$

wird nach [34], [50] und [53]

$$(17) \quad G_{ln}(\rho) = \frac{1}{\sqrt{\binom{k+l}{l} \Gamma(k+1)}} e^{-V-A_{ln}\rho} Q_{k+l}^{(k)}(2\sqrt{-A_{ln}}\rho)^{1/2},$$

wobei  $Q_{k+l}^{(k)}(x)$  nach [37] hervorgeht aus

$$(18) \quad \sum_{\mu=0}^{\infty} Q_{k+l}^{(k+l-\mu)}(x) t^{\mu} = e^{-xt} (1+t)^{k+l}.$$

(17) läßt sich nach dem zu [34] gesagten auch schreiben:

$$(17') \quad G_{ln}(\rho) = C \oint e^{ze} (z - \sqrt{-A_{ln}})^{k+l} (z - \sqrt{-A_{ln}})^{-(l+1)} dz,$$

wobei  $\oint$  Residuenbildung an der Stelle  $z = -\sqrt{-A_{ln}}$  bedeutet und  $C$  den Wert hat

$$C = \frac{1}{2\pi i} \frac{1}{(-2\sqrt{-A_{ln}})^k} \frac{1}{\sqrt{\binom{k+l}{l} \Gamma(k+1)}}.$$

Die konstanten Faktoren sind so gewählt, daß (vgl. die Ableitung von [53])

$$\int_0^{\infty} \sigma^k G_{ln}^2(\sigma) d\sigma = 1 \quad \sigma = 2\sqrt{-A_{ln}}\rho.$$

Das entsprach der Normierung der auf die unabhängige Variable  $\sigma$  transformierten Eigenfunktionen. Für den jetzigen Zweck ist die Normierung nach (5) zu bestimmen, d. h. es ist zu verlangen, daß

1) Im Interesse des Nachfolgenden bezeichnen wir  $G$  jetzt mit zwei Indizes  $l$  und  $n$ , von dem letzteren hängt es vermittelt der Größe  $k$  ab.

$$a^2 \int R^2 \Theta^2 \Phi^2 d\tau = a^2 \int_{r=0}^{\infty} \int_{\vartheta=0}^{\pi} \int_{\varphi=0}^{2\pi} R^2 \Theta^2 \Phi^2 r^2 \sin \vartheta dr d\vartheta d\varphi = 1 \text{ sei.}$$

Man spaltet bequemerweise den Normierungsfaktor auf in drei Faktoren  $a_r, a_\vartheta, a_\varphi$  und verlangt einzeln:

Erstens:

$$a_r^2 \int_0^\infty R^2 r^2 dr = a_r^2 r_0^3 \int_0^\infty \varrho^{k+1} G_{in}^2 d\varrho = 1.$$

Unter vorübergehender Wiedereinführung der Variablen  $\sigma$  und Berufung auf [72] findet man

$$(19) \quad a_r = r_0^{-\frac{k+2}{2}} (\sqrt{-A_{in}})^{\frac{k+2}{2}} (k+2l+1)^{-\frac{1}{2}}.$$

Zweitens:

$$a_\vartheta^2 \int_0^\pi \Theta^2 \sin \vartheta d\vartheta = a_\vartheta^2 \int_{-1}^{+1} P_{nm}^2(\cos \vartheta) d\cos \vartheta = 1.$$

Das ergibt<sup>1)</sup>

$$(20) \quad a_\vartheta = \sqrt{\frac{(2n+1)}{2} \frac{(n-m)!}{(n+m)!}}.$$

Drittens:

$$a_\varphi^2 \int_0^{2\pi} \Phi^2 d\varphi = a_\varphi^2 \int_0^{2\pi} \frac{\sin^2}{\cos^2} (m\varphi) d\varphi = 1.$$

Daraus folgt

$$(21) \quad a_\varphi = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\pi}} & \text{für } m > 0 \\ \frac{1}{\sqrt{2\pi}} & \text{für } m = 0. \end{cases}$$

Die für den vorliegenden Zweck richtig normierten diskreten Eigenfunktionen folgen also zu

$$(22) \quad u_{inm} = a_r \varrho^{\frac{k-1}{2}} G_{in}(\varrho) \cdot a_\vartheta P_{nm}(\cos \vartheta) \cdot a_\varphi \frac{\sin}{\cos} (m\varphi).$$

Zu einem Eigenwert  $A$  aus dem Bereich des Streckenspektrums  $A > 0$ , gehört eine Lösung die ich im Unterschied zu den Eigenfunktionen  $u_{inm}$  des diskreten Spektrums mit

$$u_{nm}(A)$$

1) Vgl. z B. Courant-Hilbert, Bd. 1, Kap. 5, § 9, S. 260.

bezeichne, da sie außer von  $\varrho$ ,  $\mathcal{D}$ ,  $\varphi$ , noch in kontinuierlicher Weise vom Eigenwert abhängig ist. Auch sie setzt sich nach (10) aus drei Faktoren zusammen und es haben  $\Theta$  und  $\Phi$  unverändert ihre alte Bedeutung. Dagegen ist mit  $R$  bzw.  $G$  jetzt die Funktion gemeint, die sich aus (13) und (14) ergibt, wenn man das komplexe Integral (14) auf einer beliebigen Verbindungslinie der beiden Punkte

$$z = \frac{c_1}{c_2} = \pm i\sqrt{A}$$

führt.<sup>1)</sup> Wir bezeichnen vorbehaltlich einer späteren Normierung für  $u$ , einstweilen den  $\frac{1}{-2i}$ -fachen Wert dieses Integrals mit  $G_n(A, \varrho)$ . Durch Entwicklung der Exponentialfunktion in (14) ergibt sich

$$(23) \quad \left\{ \begin{aligned} -2i G_n(A, \varrho) &= \\ &= \int_{c_2}^{c_1} e^{z\varrho} (z - i\sqrt{A})^{\frac{k-1}{2}} - \frac{i}{\kappa^2 \sqrt{A}} (z + i\sqrt{A})^{\frac{k-1}{2}} + \frac{i}{\kappa^2 \sqrt{A}} dz \\ &= \sum_{\mu=0}^{\infty} \frac{\varrho^\mu}{\mu!} \int_{c_2}^{c_1} z^\mu (z - c_1)^{\gamma_1-1} (z - c_2)^{\gamma_2-1} dz. \end{aligned} \right.$$

Für große realpositive Werte von  $\varrho$  geht dagegen (14) in die „asymptotische Darstellung“ über:

$$-2i G_n(A, \varrho) \sim \left\{ \begin{aligned} &-(e^{-i\pi})^{\gamma_1} \Gamma(\gamma_1) \left( 2 e^{i\frac{\pi}{2}} \sqrt{A} \right)^{\gamma_1-1} e^{c_1\varrho} \varrho^{-\gamma_1} \\ &+ (e^{+i\pi})^{\gamma_2} \Gamma(\gamma_2) \left( 2 e^{-i\frac{\pi}{2}} \sqrt{A} \right)^{\gamma_2-1} e^{c_2\varrho} \varrho^{-\gamma_2} \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

1) Bei beliebigen Werten der beiden konjugiert komplexen Konstanten  $\gamma_1, \gamma_2$  in (14) wäre das Integral auf einer „Doppelschleife“ um  $c_1$  und  $c_2$  zu führen. Da indessen der Realteil beider  $\gamma_i$  positiv und von der Ordnung 100 ist, sind die Punkte  $c_i$  Nullpunkte der Funktion  $e^{z\varrho} (z - c_2)^{\gamma_1} (z - c_1)^{\gamma_2}$ , so daß nach [31] der oben benützte Integrationsweg erlaubt ist. Das Doppelschleifenintegral wäre der  $(1 - e^{2\pi i \gamma_1}) \cdot (1 - e^{2\pi i \gamma_2})$ -fache Wert des obigen.

2) Das Zeichen  $\sim$  bedeutet nicht „proportional“, sondern es deutet an, daß die rechte Seite das Anfangsglied einer für jedes endliche  $\varrho$  noch divergenten Reihe ist. Man vergleiche über diese Formel L. Schlesinger, Theorie d. gew. Diffgl. 3. Aufl. Berlin (V. W. V.) 1922. Kap. 8.

Nun sind  $c_1 c_2$  und  $\gamma_1 \gamma_2$  je konjugiert komplexe Größen. In der Klammer steht daher ein Ausdruck von der Form

$$-(a + ib) + (a - ib) = -2ib,$$

daher ist auch  $\{J\}$  bedeutet „Imaginärteil von“)

$$(24) \quad -2i G_n(A, \varrho) \sim -2J \left\{ (S + iT) \varrho^{-\frac{k+1}{2}} (\cos \delta + i \sin \delta) \right\}$$

wobei

$$(25) \quad \begin{cases} S + iT = \left( e^{-i\pi} \right)^{\frac{k+1}{2}} - \frac{i}{\pi^2 \sqrt{A}} \cdot \Gamma \left( \frac{k+1}{2} - \frac{i}{\pi^2 \sqrt{A}} \right) \\ \quad \cdot \left( 2 e^{i\frac{\pi}{2}} \sqrt{A} \right)^{\frac{k-1}{2}} + \frac{i}{\pi^2 \sqrt{A}} \\ \delta = \varrho \sqrt{A} + \frac{1}{\pi^2 \sqrt{A}} \ln \varrho \end{cases}$$

gesetzt ist. Somit ergibt sich für große  $\varrho$  Werte die Formel

$$(26) \quad G_n(A, \varrho) \sim \varrho^{-\frac{k+1}{2}} (T \cos \delta + S \sin \delta).$$

Nach (10) wird mit den Werten (11) (12) (13) und (23) (24) oder (26)

$$(27) \quad u_{nm}(A) = a_r \varrho^{\frac{k-1}{2}} G_n(A, \varrho) \cdot a_\phi P_{nm}(\cos \vartheta) \cdot a_{\varphi \cos}^{\sin} (m \varphi).$$

$a_\phi a_\varphi$  haben die alte Bedeutung (20) bzw. (21). Dagegen soll die neue Bestimmung des normierenden Faktors  $a_r$  erst im Zusammenhang mit den allgemeinen Überlegungen des § 3 erfolgen.

Für späteren Gebrauch sei auch noch die Differentialgleichung [13] hier wiederholt, der die Funktionen  $u$  und insbesondere ihr Faktor  $R$  genügen:

$$(28) \quad \frac{d}{d\varrho} \left( \varrho^2 \frac{dR}{d\varrho} \right) + \left[ \varrho^2 A - \left( \varrho^2 \frac{8\pi^2 J}{h^2} \right) V(\varrho) - n(n+1) \right] R = 0.$$

## § 2. Berechnung der zum Linienspektrum gehörigen Matrizelemente

Nach dem vorigen Paragraphen ist die Intensität einer Bandenlinie der Frequenz

$$v_{lnl'n'} = \frac{E_{ln} - E_{l'n'}}{h}$$

proportional

$$\sum_m \sum_{m'} |q_{lmn l'm'n'}|^2$$

zu erwarten.

Da die Eigenwerte unseres Schwingungsproblems vom Index  $m$  nicht abhängen, sondern für gleiches  $l, n$  aber verschiedenes  $m$  gleich groß, also mehrfach sind, war von vornherein die Intensität proportional einer Doppelsumme über  $m$  und  $m'$  anzusetzen. Nach (3) ergeben sich die Intensitätsfaktoren  $XYZ$  des von der  $xyz$ -Schwingung ausgestrahlten Lichts zu

$$\left| \frac{X}{Y} \right| = \sum_{m=0}^n \sum_{m'=0}^{n'} \left\{ \int \left| \frac{x}{y} \right| u_{lnm} u_{l'n'm'} d\tau \right\}^2$$

und mit den Abkürzungen

$$(29) \left\{ \begin{aligned} \mathfrak{A} &= \left\{ a_r a_r' r_0^4 \int_0^\infty \varrho^{\frac{k-1}{2} + \frac{k'-1}{2} + 3} G_{ln}(\varrho) G_{l'n'}(\varrho) d\varrho \right\}^2 \\ \mathfrak{B}_1 &= \left\{ a_\vartheta a_\vartheta' \int_{-1}^{+1} P_{nm} P_{n'm'} \sin \vartheta d(\cos \vartheta) \right\}^2 \\ \mathfrak{B}_2 &= \left\{ a_\vartheta a_\vartheta' \int_{-1}^{+1} P_{nm} P_{n'm'} \cos \vartheta d(\cos \vartheta) \right\}^2 \\ \mathfrak{C}_1 &= \left\{ a_\varphi a_\varphi' \int_0^{2\pi} \sin(m\varphi) \sin(m'\varphi) \cos \varphi d\varphi \right\}^2 \\ \mathfrak{C}_2 &= \left\{ a_\varphi a_\varphi' \int_0^{2\pi} \sin(m\varphi) \sin(m'\varphi) \sin \varphi d\varphi \right\}^2 \\ \mathfrak{C}_3 &= \left\{ a_\varphi a_\varphi' \int_0^{2\pi} \cos(m\varphi) \cos(m'\varphi) d\varphi \right\}^2 \end{aligned} \right.$$

wird

$$(30) \quad \begin{cases} X_{lnl'n'} = \mathfrak{M} \sum_{m=0}^n \sum_{m'=0}^{n'} \mathfrak{B}_1 \mathfrak{C}_1 \\ Y_{lnl'n'} = \mathfrak{M} \sum_{m=0}^n \sum_{m'=0}^{n'} \mathfrak{B}_1 \mathfrak{C}_2 \\ Z_{lnl'n'} = \mathfrak{M} \sum_{m=0}^n \sum_{m'=0}^{n'} \mathfrak{B}_2 \mathfrak{C}_3 \end{cases}$$

Wir besprechen in Kürze die Berechnung der Integrale (29), voran die der  $\mathfrak{C}_i$ . Man übersieht sofort, daß  $\mathfrak{C}_1 \mathfrak{C}_2$  und damit  $X$  und  $Y$  nur dann von Null verschieden sind, wenn  $m - m' = \pm 1$ .  $\mathfrak{C}_3$  bzw.  $Z$  verschwindet nur dann nicht, wenn  $m = m'$ . In dieser einfachen Bemerkung ist die Auswahl und Polarisationsregel für die „äquatoriale Quantenzahl“ bei allen achsensymmetrischen Problemen enthalten. Trägt man in eine Tafel der Zahlen  $mm'$  diejenigen Kombinationen  $(mm')$  als Pfeile ein, welche zu einer nicht verschwindenden Intensität Anlaß geben, so entstehen die untenstehenden Bilder. Berücksichtigt man außerdem, daß in  $\mathfrak{C}_3$  nur die Kombinationen  $\cos \cos$  bzw.  $\sin \sin$  des Integranden, dagegen nicht  $\sin \cos$  und  $\cos \sin$  einen Beitrag zur Intensität liefern und addiert man gleich die zu einem Wertepaar  $mm'$  gehörigen Beiträge, so ergeben sich mit (21) die in nachstehendem Schema jeweils an der Pfeilspitze stehenden Werte von  $\mathfrak{C}_3$ :

	0	1	2	...	$n'$	$(n' + 1)$	...	$n (> n')$
$m =$				...				
$m' =$	↓	↓	↓	...	↓			
$\mathfrak{C}_3 =$	1	2	2		2			

Ganz ähnlich ergeben sich für  $\mathfrak{C}_1$  und gleichermaßen für  $\mathfrak{C}_2$  die Werte

$\mathfrak{C}_1 = \mathfrak{C}_2 =$		$\frac{1}{2}$		$\frac{1}{2}$	...	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	...
$m =$	↖	↗	↖	↗	...	↖	↗	...
$m' =$	↗	↖	↗	↖	...	↗	↖	...
$\mathfrak{C}_1 = \mathfrak{C}_2 =$		$\frac{1}{2}$		$\frac{1}{2}$	...	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	...

Zur Ausrechnung der  $\mathfrak{B}_1 \mathfrak{B}_2$  benützt man die Formeln

$$\left. \begin{aligned} \sin \vartheta P_{nm}(\cos \vartheta) &= \frac{1}{2n+1} (P_{n+1, m+1} - P_{n-1, m+1}) \\ \cos \vartheta P_{nm}(\cos \vartheta) &= \frac{n-m+1}{2n+1} P_{n+1, m} + \frac{n+m}{2n+1} P_{n-1, m} \end{aligned} \right\} ^1)$$

und

$$\int_{-1}^{+1} P_{nm} P_{n'm} dx = \begin{cases} 0 & \text{für } n \neq n' \\ \frac{2}{2n+1} \frac{(n+m)!}{(n-m)!} & \text{für } n = n'.^2) \end{cases}$$

Da in  $\mathfrak{B}_1$   $m' = m \pm 1$  und in  $\mathfrak{B}_2$   $m' = m$  sein muß, zeigt es sich, daß die  $\mathfrak{B}_1 \mathfrak{B}_2$  nur dann von Null verschieden sind, wenn  $n' = n \pm 1$ . Es ergibt sich also ebenso einfach das „Auswahlprinzip für die azimutale Quantenzahl“ bei zentralsymmetrischen Problemen. Die etwas langen Formeln für die  $\mathfrak{B}_i$ -Werte, welche nach Berücksichtigung von (20) entstehen, anzugeben lohnt nicht. Sie vereinfachen sich beträchtlich nach Ausführung der Summen in (30) an Hand des Pfeilschemas und es entsteht, wenn wir mit  $n$  die größere, mit  $n' = n - 1$  die kleinere der beiden Zahlen bezeichnen aus (30) die einfache Formel

$$(31) \quad \left. \begin{matrix} X \\ Y \\ Z \end{matrix} \right|_{ln' n'} = \mathfrak{A} \cdot \frac{n}{3}.$$

Es fehlt nur noch die Auswertung des Integrals  $\mathfrak{A}$ . Dieselbe ist etwas mühsam. Denn nach (29) und (17) ausführlich geschrieben, handelt es sich um

$$\begin{aligned} \sqrt{\mathfrak{A}} &= C_1 \cdot \int_0^\infty \varrho^{\frac{k+k'}{2}+2} e^{-(\sqrt{-A_{ln}} + \sqrt{-A_{l'n'}}) \varrho} \\ &\quad \cdot Q_{k+l}^{(k)} (2\sqrt{-A_{ln}} \varrho) Q_{k'+l'}^{(k')} (2\sqrt{-A_{l'n'}} \varrho) d\varrho \\ C_1 &= r_0 (2\sqrt{-A_{ln}})^{\frac{k+2}{2}} (2\sqrt{-A_{l'n'}})^{\frac{k'+2}{2}} \\ &\quad \left\{ (k+2l+1)(k'+2l'+1) \binom{k+l}{l} \binom{k'+l'}{l'} \Gamma(k+1) \Gamma(k'+1) \right\}^{-1/2} \end{aligned}$$

und das ist nicht von dem einfachen Typus der Integrale [54],

1) Aus Nr. 3 und 4 S. 80 in Jahnke-Emde, Funktionentafeln, leicht abzuleiten.

2) Vgl. z. B. Courant-Hilbert, Bd. 1 Kap. 5 § 9.



weil die Argumente in den verschiedenen Faktoren des Integranden etwas verschiedene Werte haben. Führt man aber

$$(\sqrt{-A_{ln}} + \sqrt{-A_{ln'}})\varrho = \sigma$$

als Integrationsvariable ein und schreibt

$$2\sqrt{-A_{ln}}\varrho = \sigma(1+\gamma) \qquad 2\sqrt{-A_{ln'}}\varrho = \sigma(1-\gamma),$$

ferner

$$\frac{k+k'}{2} = \bar{k} \qquad k = \bar{k} + \beta \qquad k' = \bar{k} - \beta,$$

so werden  $\beta$  und  $\gamma$  kleine Größen von der Ordnung  $\kappa^{1/2}$  für  $\beta$  bzw.  $\kappa$  für  $\gamma$ . Man kann dann

$$\sqrt{\mathfrak{M}} = C \int_0^\infty \sigma^{\bar{k}+2} e^{-\sigma} Q_{\bar{k}+\beta+\iota}^{(\bar{k}+\beta)}(\sigma[1+\gamma]) Q_{\bar{k}-\beta+\iota'}^{(\bar{k}-\beta)}(\sigma[1-\gamma]) d\sigma$$

nach  $\beta$  und  $\gamma$  entwickeln. Dabei ergibt sich die Notwendigkeit, die Polynome  $Q$  (die mit abgeleiteten Laguerreschen Polynomen verwandt sind, vgl. B § 2 und 3) nicht nur nach ihrem Argument abzuleiten — das hat keine Schwierigkeit und führt auf denselben Polynomtypus — sondern auch nach ihrem oberen Index. Ein Blick auf (18), in welchem man speziell das Glied  $\mu = l$  betrachten möge, zeigt aber, daß sich auch die erzeugende Funktion der so abgeleiteten Polynome unmittelbar angeben läßt:

$$\sum_{\mu=0}^{\infty} \frac{\partial^\mu Q_{k+l}^{(k+l-\mu)}(x)}{(\partial k)^\mu} t^\mu = e^{-xt} (1+t)^{k+l} [1 + t]^\mu.$$

Entwickelt man den Logarithmus, und benützt die eben gegebene Formel in der Entwicklung von  $\sqrt{\mathfrak{M}}$ , so ergibt sich  $\sqrt{\mathfrak{M}}$  schließlich als sechsfache endliche Reihe von Integralen der Art:

$$J_{\iota\iota'}^{p q q'} = \int_0^\infty \sigma^{\bar{k}+p} e^{-\sigma} Q_{\bar{k}+\iota}^{(\bar{k}+q)} Q_{\bar{k}+\iota'}^{(\bar{k}+q')} d\sigma.$$

Sie sind nur unwesentlich verschieden von den Integralen [54], lassen sich ganz nach derselben Methode auswerten wie jene, und führen auf eine Formel ähnlich [72]. Dabei genügt es, jedes einzelne nach Potenzen von  $\kappa$  zu ordnen und nur das erste Glied beizubehalten. Ferner zeigt es sich, daß die Integrale in der sechsfachen Summe von ganz verschiedener Größen-

ordnung sind und daß nur eine einfache Summe von höchstens drei Gliedern wesentlich beiträgt. Man findet schließlich für  $l - l' = \Delta l \geq 0$

$$(32) \quad \mathfrak{H} = r_0^2 \left(\frac{\pi}{2}\right)^{\Delta l} \frac{l!}{l'!} \left\{ \sum_{p=0}^{\Delta l} \frac{\Delta l^p}{p!} (-1)^{\Delta l - p} \binom{2}{\Delta l - p} \right\}^2.$$

Beschränkt man sich auf die Fälle  $\Delta l = 0, 1, 2$ , — (schon für  $\Delta l = 2$  wäre grundsätzlich der Einfluß der „Störungsglieder“ im Potential der Bindungskräfte zu berücksichtigen) — in denen die Klammer jedesmal den Wert 1 hat, so ergibt sich nach (31) und (32) als Formel für die Intensitätsfaktoren

$$(33) \quad \left. \frac{X}{Y} \right|_{ln l' n'} = r_0^2 \left(\frac{\pi}{2}\right)^{\Delta l} \frac{l!}{l'!} \cdot \frac{n}{3}.$$

Darin ist nicht nur die Intensitätsformel von R. H. Fowler<sup>1)</sup> und F. London und H. Hönl<sup>2)</sup> für die Intensitäten der Linien einer Teilbande (ohne Nullzweig) enthalten, sondern auch eine Abhängigkeit von der Oszillationsquantenzahl. Sie sagt aus, daß die Kombination  $\Delta l = 0$  (reine Rotationsbande) an Intensität stark bevorzugt ist, und daß der Intensitätsfaktor mit wachsendem  $\Delta l$  (Rotationsschwingungsbanden) stark abnimmt. Denn  $\pi/2$  ist eine kleine Größe von der Ordnung  $10^{-2}$ . Freilich ist zu bedenken, daß es sich dabei immer nur um Intensitätsfaktoren handelt, nicht um absolute Intensitäten, so daß schon der zu erwartende weitere Faktor  $\nu^4$  diese Abnahme stark abschwächen wird; zweitens, daß die Rechnung nur für das ultrarote Gebiet Geltung hat und durch einen „Elektronenterm“ möglicherweise völlig abgeändert wird. Im übrigen ist die Abhängigkeit von  $\Delta l$  genau die korrespondenzmäßig erwartete, wenn man annimmt, daß die Oszillationen den Kernabstand der Atome nur wenig zu ändern vermögen und in erster Näherung harmonisch verlaufen.

Zur selben Intensitätsformel kommt man auch, wenn man nicht vom Kratzerschen Ansatz des Potentials, sondern von der Vorstellung des Moleküls als gestörtem harmonischen Oszillator ausgeht. Im Gegensatz zur Frequenzberechnung

1) Phil. Mag. 49. S. 1272. 1925.

2) Ztschr. f. Phys. 33. S. 803. 1925.

gestaltet sich die Rechnung hier aber *nicht* einfacher. Schon für  $\Delta l = 2$  ist nicht nur die Störung erster und zweiter Ordnung der Eigenwerte, sondern auch die erster und zweiter Ordnung der Eigenfunktionen heranzuziehen und das ist ziemlich weitläufig.

### § 3. Das kontinuierliche Spektrum

Von verschiedenen Seiten wurde auf die vermehrte Bedeutung hingewiesen, welche den kontinuierlichen Spektren in der neuen Mechanik, sei sie nun Wellenmechanik oder im Gewand der Matrizen, zukommt. Born, Heisenberg und Jordan<sup>1)</sup> haben die Definition der entsprechenden Matrizen-elemente angegeben und zur Orientierung auf die mathematischen Arbeiten von Hellinger verwiesen. Hr. Prof. H. Weyl stellte mir freundlicherweise eigene Arbeiten zur Verfügung, aus denen alles vom Standpunkt der Wellenmechanik aus notwendige hervorgeht.<sup>2)</sup> Die nachfolgende Darstellung strebt indessen weniger mathematische Strenge als möglichste Einfachheit an.

Eine gewöhnliche Sturm-Liouvillesche Differentialgleichung

$$(34) \quad L[y] + D E y = (P y)' - Q y + D E y = 0$$

mit der „Dichtefunktion“  $D(x)$  besitze für ein sich ins Unendliche erstreckendes Grundgebiet (wir nehmen wie in unserem Beispiel an von  $x = 0$  bis  $\infty$ ) sowohl ein „Punktspektrum“ von Eigenwerten  $E_k$  als ein „Streckenspektrum“ kontinuierlich variabler Eigenwerte  $E$  (letzteres z. B. für alle  $E > 0$ , während die  $E_k$  sämtlich  $< 0$  seien). Die zu den diskreten Eigenwerten  $E_k$  gehörigen Lösungen der Differentialgleichung seien  $u_k(x)$ . Wir nehmen sie zunächst *nicht* als normiert an, um die Analogie zu den einem Eigenwert  $E$  des Streckenspektrums

1) Ztschr. f. Phys. 35. S. 557. 1926.

2) H. Weyl, Über gewöhnliche Differentialgleichungen mit Singularitäten und die zugehörigen Entwicklungen willkürlicher Funktionen. Math. Ann. 68. S. 220. 1910. Eine Fortsetzung dieser Arbeit in den Nachrichten der Göttinger Ges. Wiss. 1910. Diese beiden Arbeiten sind für die Diskussion der Differentialgleichungen mit Singularitäten als Ränder des Grundgebiets grundlegend.

zugehörigen Lösungen  $u(E, x)$  vollständig zu machen. Es wird sich aber als zweckmäßig erweisen, aus beiden durch Hinzufügen einer von  $x$  unabhängigen Normalamplitude  $p_k$  bzw.  $\psi(E)$  die normierten Eigenfunktionen zu bilden:

$$(35) \quad \begin{cases} U_k = p_k u_k, \\ U(E, x) = \psi(E) u(E, x). \end{cases}$$

Ausgangspunkt unserer Überlegungen ist die Darstellung einer willkürlichen Funktion durch „Fouriersumme“ und „Fourierintegral“:

$$(36) \quad f(x) = \sum_{k=0}^{\infty} c_k U_k + \int_0^{\infty} \gamma(E) U(E, x) dE.$$

Um den Existenzbeweis für diese Entwicklung kümmern wir uns nicht, er ist z. B. in den oben genannten Weylschen Arbeiten enthalten und kann geführt werden, wenn die Funktion  $f$  gewisse minimale Anforderungen erfüllt.

Wäre in (36) nur die Summe vorhanden, so erhielte man den Koeffizienten  $c_l$  nach Multiplikation der Gleichung mit  $D U_l$  und Integration über das Grundgebiet zu

$$(37) \quad c_l = \int D f U_l dx.$$

Dabei ist die aus (34) leicht zu beweisende Orthogonalitätsbeziehung benützt

$$(38) \quad \int D U_k U_l dx = 0 \quad \text{für} \quad k \neq l$$

und die Normalamplitude  $p_k$  wurde so gewählt —

$$p_k = \left( \int D u_k^2 dx \right)^{-1/2}$$

— daß

$$(39) \quad \int D U_l^2 dx = 1.$$

Versuchen wir das Verfahren zur Koeffizientenbestimmung auf die Darstellung durch Summe und Integral zu übertragen. Um den Vergleich zwischen beiden möglichst eng zu führen, zerlegen wir das Integrationsgebiet in eine lückenlose Folge infinitesimaler Abschnitte  $\Delta_n E$  ( $n = 1, 2 \dots \infty$ ).  $\epsilon_n$  sei ein Eigenwert, der dem  $n$ -ten Intervall angehört, sonst aber be-

liebig ist. Wir fassen nun das Integral als Grenzwert einer Summe auf:

$$(40) \quad f(x) = \sum_{k=0}^{\infty} c_k U_k + \lim_{\substack{A_n \rightarrow 0 \\ E \rightarrow 0}} \sum_{n=1}^{\infty} \gamma(\varepsilon_n) \Delta_n F(x).$$

Die  $\Delta_n F(x)$ , die von der Größenordnung  $\Delta_n E$  sind, heißen „*Eigendifferentiale*“. Sie spielen im kontinuierlichen Gebiet dieselbe Rolle, wie die Eigenfunktionen des diskreten Spektrums dort. *Es liegt nahe, und doch wäre es durchaus verkehrt, sich darunter einfach die Funktionen*

$$U(\varepsilon_n, x) \cdot \Delta_n E$$

vorzustellen. Daß das nicht geht, zeigt ein Blick auf die Lösungen  $u(A, \rho)$  des Molekülproblems, deren asymptotische Darstellung für große  $\rho$ -Werte in den Gleichungen (24) und (25) enthalten ist. Abgesehen von einem im Augenblick unwesentlichen Faktor haben sie im Gebiet großer  $\rho$ -Werte die Gestalt

$$T_{(A)} \cos \delta + S_{(A)} \sin \delta,$$

wobei

$$\delta = \rho \sqrt{A} + \frac{1}{x^2 \sqrt{A}} \ln \rho.$$

Diese Ausdrücke sind keine gleichmäßig stetigen Funktionen des Eigenwerts  $A$ . Vielmehr wird in einem noch so kleinen Intervall  $\Delta A$  ihr Funktionswert für genügend großes  $\rho$  um endliche Beträge schwanken. Es wäre also falsch, ihnen für das ganze Intervall  $\Delta A$  einen festen Wert  $\alpha$  von  $A$  beizulegen, auch wenn der Abschnitt  $\Delta A$  noch so klein gemacht wird. Physikalisch gesprochen: Die Eigenschwingungen aus dem kontinuierlichen Bereich ergeben nur deshalb nach außen genügend stark abklingende Schwingungsformen, weil eine auch noch so kleine kontinuierliche Folge von ihnen in genügender Entfernung vom Molekül sich durch Interferenz vernichtet. Das ist der Grund, weshalb in allen Abhandlungen über den Gegenstand den diskreten Eigenfunktionen nicht einfach die „kontinuierlichen“ Lösungen der Differentialgleichung (mal einem Intervall des Streckenspektrums) an die Seite gestellt werden, sondern Integrale dieser Lösungen über ein Intervall, eine Vorstellung, die im ersten Augenblick etwas Befremdendes hat.

Man hat also in (40) unter den Eigendifferentialen nicht

$$U(\varepsilon_n, x) \cdot \Delta_n E,$$

sondern die Funktionen

$$(41) \quad \Delta_n F = \int_{\Delta_n E} U(\varepsilon x) d\varepsilon = \int_{\Delta_n E} \psi(\varepsilon) u(\varepsilon x) d\varepsilon$$

zu verstehen.<sup>1)</sup> Tut man das aber, so ist die Auffassung (40) voll berechtigt. Es läßt sich zeigen, daß sowohl die  $U_k$  als auch alle  $\Delta_n F$  deren zugehörige Intervalle  $\Delta_n E$  sich nicht überschneiden, *sämtlich orthogonal zueinander sind*. Diese Eigenschaft bringen wir *gleichzeitig mit der Normierungsforderung* in den Gleichungen zum Ausdruck

$$(42) \quad \left\{ \int D U_k U_l dx = \begin{cases} 0 & \text{für } k \neq l \\ 1 & \text{für } k = l \end{cases} \right.$$

$$(43) \quad \int D U_k \Delta_n F dx = 0$$

$$(44) \quad \left\{ \frac{1}{\Delta_n E} \int D \Delta_n F \Delta_m F dx = \begin{cases} 0 & \text{für } n \neq m \\ 1 & \text{für } n = m^2 \end{cases} \right.$$

Diese Gleichungen (die beiden ersten sind nur Wiederholungen von (38) und (39)) bilden zusammen erst das vollständige System der Orthogonalitäts- und Normierungsbeziehungen.

Die Koeffizientenbestimmung für die Reihe (40) erfolgt jetzt genau nach dem Muster von (37). Man erhält einerseits

$$c_l = \int D f \cdot U_l dx,$$

1) Der Unterschied ist der zwischen

$$\sin(E x) \cdot \Delta E \quad \text{und} \quad \int_{\Delta E} \sin(\varepsilon x) d\varepsilon = \frac{\cos([E + \Delta E] x) - \cos(E x)}{x}.$$

Er kann für beliebig großes  $x$  nicht zum Verschwinden gebracht werden.

2) Es könnte zunächst scheinen, als ob für die Normierung

$$\frac{1}{(\Delta_n E)^2} \int D (\Delta_n F)^2 d\tau = 1$$

zu fordern wäre. Daß dem nicht so ist, sieht man, indem man etwa alle die Gleichungen (44) addiert und als Normierungsforderung erhält

$$\frac{1}{\Delta_n E} \int D \Delta_n F \left( \sum_1^\infty \Delta_m F \right) d\tau = 1.$$

andererseits nach Multiplikation mit  $\Delta_n F$  und Integration über das Grundgebiet

$$\gamma(\varepsilon_n) = \frac{1}{\Delta_n E} \int D f \Delta_n F dx,$$

woraus sich im Limes  $\Delta_n E \rightarrow 0$   $\gamma$  als kontinuierliche Funktion von  $E$  ergibt:

$$(45) \quad \gamma(E) = \lim_{\Delta \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta} \int D f \int_E^{E+\Delta} \psi(\varepsilon) u(\varepsilon, x) d\varepsilon dx.$$

Reihe (36) nimmt die Gestalt an:

$$(46) \quad \left\{ \begin{aligned} f(x) &= \sum U_k(x) \int D(\xi) f(\xi) U_k(\xi) d\xi \\ &+ \int_0^\infty U(E, x) \lim_{\Delta \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta} \int D(\xi) f(\xi) \int_E^{E+\Delta} U(\varepsilon, \xi) d\varepsilon d\xi dE. \end{aligned} \right.$$

Das oben Gesagte sollte dazu dienen, um den etwas fremdartigen Begriff der Eigendifferentiale: Integrale der Lösungen über einen infinitesimalen Bereich des Streckenspektrums, zu erläutern. Es schien angezeigt, darüber einige Worte zu sagen, weil in der Literatur häufig von diesem Begriff Gebrauch gemacht wird.

Gehen wir jetzt daran, die oberen Gleichungen (42) bis (44) zu beweisen, die unteren zur Bestimmung der Normierungsfaktoren  $p_k \psi(E)$  zu benutzen.

Zunächst läßt sich in Gleichung (43) die Integrationsfolge vertauschen

$$\int_{\Delta_n E} \int D U_k U(\varepsilon, x) dx d\varepsilon = 0.$$

Der Beweis für die Richtigkeit dieser Gleichung folgt aber, weil sich aus der Differentialgleichung die einfachere wird ableiten lassen:

$$(47) \quad \int D U_k U(\varepsilon, x) dx = 0.$$

Ferner ist es auch in (44) möglich, die Integration nach  $\varepsilon$  über das Intervall  $\Delta_n E$  mit derjenigen nach  $x$  zu vertauschen, so daß

$$\frac{1}{\Delta_n E} \int \left[ \int D \psi(\varepsilon) u(\varepsilon, x) \int_{\Delta_m E} \psi(E) u(E, x) dE dx \right] d\varepsilon = \begin{cases} 0 & \text{für } n \neq m \\ 1 & \text{für } n = m \end{cases}$$

zu verlangen ist.<sup>1)</sup> Das kann aber für beliebig ausgedehnte  $\Delta$ ,  $E$  nur dann richtig sein, wenn

$$(48) \quad \left\{ \int D \psi(\varepsilon) u(\varepsilon, x) \int_{\Delta} \psi(E) u(E, x) dE dx = \begin{vmatrix} 0 \\ 1 \end{vmatrix} \right.$$

je nachdem der Eigenwert  $\varepsilon$  dem Intervall  $\Delta$  des Streckenspektrums nicht angehört bzw. angehört. Über die Größe von  $\Delta$  ist dabei nichts mehr vorausgesetzt, es kann z. B. auch das ganze Streckenspektrum überdecken. Die Gleichungen (42), (47) und (48) ersetzen das System (42) bis (44) völlig, nur lassen sie den Begriff des Eigendifferentials nicht so deutlich hervortreten. Sie folgen wie wir jetzt zeigen werden entweder aus der Differentialgleichung, oder dienen zur Bestimmung der noch unbekannten Funktion  $\psi$ .

Wir setzen in die Differentialgleichung (34) vier verschiedene Eigenwerte (zwei aus dem Punkt-, zwei aus dem Streckenspektrum) samt den zugehörigen Eigenfunktionen ein.

	I	II	III
$L[U_k] + D E_k U_k = 0$	$U_l$	$U(E)$	
$L[U_l] + D E_l U_l = 0$	$-U_k$		
$L[U(E)] + D E U(E) = 0$		$-U_k$	$U(\varepsilon)$
$L[U(\varepsilon)] + D \varepsilon U(\varepsilon) = 0$			$-U(E)$

Multiplizieren und Addieren je zwei der erhaltenen Gleichungen wie in den Spalten I, II, III angegeben und finden aus Spalte I nach Integration über das Grundgebiet:

$$(E_k - E_l) \int D U_k U_l dx = 0.$$

Daraus folgt für  $k \neq l$  die obere Gleichung (42), während aus der unteren sich  $p_k$  wie früher angegeben bestimmt; aus Spalte II nach Integration über das Grundgebiet

$$(E_k - E) \int D U_k U(E) dx = 0,$$

1) Dagegen würde es nicht möglich sein, auch die zweite Integration nach  $E$  mit derjenigen nach  $x$  zu vertauschen, denn das Integral

$$\int D \psi(E)^2 u^2(E, x) dx$$

existiert nicht, kann also auch nicht zur Bestimmung von  $\psi$  dienen.



also Gleichung (47); aus Spalte III, zunächst ohne Integration:

$$U(\varepsilon)[P U(E)]' - U(E)[P U(\varepsilon)]' = (\varepsilon - E) D U(E) U(\varepsilon).$$

Dividiert man mit  $(\varepsilon - E)$ , integriert zunächst nach  $E$  über ein Gebiet  $\Delta$  des kontinuierlichen Spektrums und dann nach  $x$  über das Grundgebiet, so resultiert gerade der Ausdruck (48):

$$(49) \quad \left\{ \begin{aligned} & \int D \psi(\varepsilon) u(\varepsilon x) \int_{\Delta} \psi(E) u(E x) dE dx \\ & = \int dx \left\{ \int_{\Delta} \frac{\psi(E) \psi(\varepsilon)}{E - \varepsilon} [u(E)(Pu(\varepsilon))' - u(\varepsilon)(Pu(E))'] dE \right\}. \end{aligned} \right.$$

Wir haben zu zeigen, daß er entweder verschwindet — wenn  $\varepsilon$  nicht im Gebiet  $\Delta$  liegt — oder bei geeigneter Wahl von  $\psi$  den Wert 1 annimmt, wenn  $\varepsilon$  in  $\Delta$  liegt. Wir beschränken den Beweis und die Bestimmung von  $\psi$  jedoch auf das Beispiel des Molekülproblems, verlassen also fortan die allgemeinen Formeln.<sup>1)</sup>

Demgemäß verstehen wir unter  $u(E, x)$  die vom Eigenwert  $\lambda$  der Differentialgleichung (28) und der Variablen  $x \equiv \varrho$  abhängige Lösung  $u_{nm}(A)$ , welche nach (27) bis auf den jetzt unwesentlichen Faktor

$$a_{\vartheta} a_{\varphi} P_{nm}(\cos \vartheta) \cdot \frac{\cos}{\sin} (m \varphi),$$

den wir weglassen und erst später wieder zufügen, lautet:

$$v_{nm}(A, \varrho) = a_r \varrho^{\frac{\lambda-1}{2}} G_n(A, \varrho).$$

$G_n(A, \varrho)$  ist aber für große  $\varrho$ -Werte durch (25) gegeben, so daß man schreiben kann

$$(50) \quad \left\{ \begin{aligned} u(A, \varrho) & \sim \frac{T(A) \cos \delta + S(A) \sin \delta}{\varrho}, \\ \delta & = \varrho \sqrt{A} + \frac{1}{x^2 \sqrt{A}} \ln \varrho. \end{aligned} \right.$$

$S(A)$  und  $T(A)$  gehen aus (24) hervor.  $a_r$  ist nichts anderes als die normierende Funktion  $\psi(A)$  mal  $r_0^{-1/2}$ . Ferner ist  $P$  nach Ausweis der Differentialgleichung (28)

$$(51) \quad P = \varrho^2.$$

1) Die Rechnung ist trotzdem typisch für Differentialgleichungen mit Singularitäten an den Grenzen des Grundgebiets, wenn sie vom „Grenzpunkttypus“ sind.

Zur Berechnung von (49) vertauschen wir rechts die Integrationsfolge. Das geht aber, wie schon bemerkt, nicht ohne weiteres, weil nach (50) und (51) in die eckige Klammer von (49) auch Glieder mit einem einfachen Sinus oder Cosinus zu stehen kommen, deren Integral für  $\varrho = \infty$  keinen angebbaren Wert hat. Wir führen daher das Integral zunächst nur bis zu einem bestimmten großen Wert  $\varrho$ , integrieren dann nach dem Eigenwert und gehen nachträglich zur Grenze  $\varrho \rightarrow \infty$  über. Durch diesen Kunstgriff erreicht man, daß bei der Integration nach dem Eigenwert die relativ einfache asymptotische Darstellung von  $u(A, \varrho)$  verwendet werden kann.

Zunächst entsteht aus (49)

$$(52) \quad \lim_{\varrho \rightarrow \infty} \int_A \frac{\psi(A) \psi(\alpha)}{A - \alpha} [P(u(A) u(\alpha)' - u(\alpha) u(A)')_0^{\varrho}] dA.$$

An der unteren Grenze Null verschwindet die in der eckigen Klammer stehende Funktion, an der oberen darf die asymptotische Darstellung (50) verwendet werden. Wir beschränken uns auf die Glieder, die im Limes  $\varrho \rightarrow \infty$  nicht ohnehin verschwinden und erhalten als Wert der eckigen Klammer<sup>1)</sup>

$$[ ]^e = (T_A \cos \delta_A + S_A \sin \delta_A)(S_\alpha \cos \delta_\alpha - T_\alpha \sin \delta_\alpha) \delta_\alpha' \\ - (T_\alpha \cos \delta_\alpha + S_\alpha \sin \delta_\alpha)(S_A \cos \delta_A - T_A \sin \delta_A) \delta_A'.$$

Nach einiger Umrechnung ergibt sich der Integrand in (52) zu

$$(53) \quad \left\{ \frac{\psi(A) \psi(\alpha)}{A - \alpha} \left\{ \begin{aligned} &\cos \delta_A \cos \delta_\alpha (T_A S_\alpha \delta_\alpha' - T_\alpha S_A \delta_A') \\ &- \sin \delta_A \sin \delta_\alpha (S_A T_\alpha \delta_\alpha' - S_\alpha T_A \delta_A') \\ &+ \sin(\delta_A - \delta_\alpha) (S_A S_\alpha + T_A T_\alpha) \frac{(\delta_A' + \delta_\alpha')}{2} \\ &- \sin(\delta_A + \delta_\alpha) (S_A S_\alpha - T_A T_\alpha) \frac{(\delta_A' - \delta_\alpha')}{2} \end{aligned} \right\} \right\}.$$

Nun sind die Funktionen  $S$ ,  $T$ ,  $\delta' = \frac{d\delta}{d\varrho}$  (letzteres für große  $\varrho$  genommen) und wie wir im voraus annehmen wollen, auch  $\psi$ , stetige, langsam veränderliche Funktionen des Eigenwerts (vgl. 24), während andererseits  $\delta$  für großes  $\varrho$  sich rapid mit  $A$  bzw.  $\alpha$  ändert, so daß die trigonometrischen Faktoren bei der Integration nach dem Eigenwert außerordentlich schnell os-

1) Die Schreibweise  $T_A, \delta_\alpha, \dots$  steht an Stelle der ausführlicheren  $T(A), \delta(\alpha), \dots$

zillieren. Daher zeigt sich als erstes Resultat, daß alle Integrationsgebiete, die nicht in der unmittelbaren Umgebung der Stelle  $A = \alpha$  liegen, nur einen äußerst kleinen Beitrag zum Integral (52) liefern, der in der Grenze  $\varrho \rightarrow \infty$  verschwindet. Liegt  $\alpha$  nicht im Gebiet  $\Delta$ , so ist daher der Wert des Ausdrucks (52) Null und die obere Gleichung (48) ist für unser Beispiel bewiesen.

Betrachtet man aber die nächste Umgebung der Stelle  $A = \alpha$ , so gilt das Gesagte unverändert für den 1., 2. und 4. Posten in (53), denn sie alle haben als Faktor der trigonometrischen Funktion eine endlich bleibende Funktion. Einzig der 3. Posten ist mit einem über alle Grenzen wachsenden Faktor behaftet. Er liefert einen Beitrag zum Integralwert, den wir ohne merklichen Fehler schreiben dürfen:

$$\lim_{\varrho \rightarrow \infty} \psi_{(\alpha)}^2 [S_{(\alpha)}^2 + T_{(\alpha)}^2] \delta_{(\alpha)}'$$

$$\int_{\alpha-\eta}^{\alpha+\eta} \frac{\sin \left[ \varrho (\sqrt{A} - \sqrt{\alpha}) + \frac{\ln \varrho}{x^2} \left( \frac{1}{\sqrt{A}} - \frac{1}{\sqrt{\alpha}} \right) \right]}{A - \alpha} dA$$

oder, mit

$$\varrho (\sqrt{A} - \sqrt{\alpha}) = x \quad b = \frac{\ln \varrho}{x^2 \sqrt{A} \alpha \cdot \varrho}$$

$$\psi^2 [S^2 + T^2] \sqrt{\alpha} \left\{ \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\sin x \cos bx}{x} dx - \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\cos x \sin bx}{x} dx \right\}.$$

Von den beiden Integralen gibt aber, weil  $b$  eine verschwindend kleine Größe ist, das zweite Null, das erste den Wert  $\pi$ .<sup>1)</sup>

Damit ist auch die Bestimmung der normierenden Funktion  $\psi(\alpha)$  durchgeführt. Es kommt

$$\psi(\alpha)^2 = \frac{1}{\pi \sqrt{\alpha}} [S_{(\alpha)}^2 + T_{(\alpha)}^2]^{-1} \quad \text{und nach (24)}$$

$$(54) \quad = \frac{2}{\pi} \frac{1}{(2 \sqrt{\alpha})^k} e^{\frac{4\pi}{\pi^2 \sqrt{\alpha}}} \cdot \frac{\prod_{t=0}^{\infty} \left( 1 + \frac{1}{x^4 \alpha \left( \frac{k+1}{2} + t \right)^2} \right)}{\Gamma \left( \frac{k+1}{2} \right)^2 \cdot e^{\frac{\pi}{\pi^2 \sqrt{\alpha}}}}.$$

1) Vgl. etwa E. Madelung, Die math. Hilfsmittel des Physikers, Berlin (Springer).

## § 4. Die Intensitätsfaktoren des Affinitätsspektrums

Unter Miteinbeziehung des kontinuierlichen Spektrums hat man für die allgemeine Schwingung  $\Psi$  des Wellenvorgangs zu schreiben:

$$(55) \quad \Psi = \sum_{i=1}^{\infty} a_i v_i e^{2\pi i \left[ \frac{E_i}{h} t + \delta_i \right]} + \int_0^{\infty} \alpha(E) u(E) e^{2\pi i \left[ \frac{E}{h} t + \delta(E) \right]} dE.$$

Nach dem grundlegenden Ansatz (1) ist dann die  $q$ -Komponente des elektrischen Moments proportional dem Raumintegral

$$\mathfrak{M}_q \sim \int q \Psi \bar{\Psi} d\tau.$$

Bildet man das Integral mit Hilfe der obigen Formel für  $\Psi$ , so überzeugt man sich leicht, daß der zeitlich veränderliche Teil des Moments in drei verschiedene Gruppen von Partialschwingungen zerfällt, die *erstens* zur *Ausstrahlung eines Linienspektrums*, *zweitens* eines *daran anschließenden kontinuierlichen Spektrums*, und *drittens* eines *kontinuierlichen Untergrunds* Anlaß geben. Sie sind nach wachsenden Frequenzen hin begrenzt, wenn dies auf (55) zutrifft.

Mit den Abkürzungen

$$v_{ij} = \frac{E_i - E_j}{h} \quad v_{Ej} = \frac{E - E_j}{h} \quad \delta_{E\varepsilon} = \delta(E) - \delta(\varepsilon) \dots$$

wird

$$(56) \quad \mathfrak{M}_q \sim \left\{ \begin{array}{l} \text{zeitlich konstante Glieder} \\ + \sum_i \sum_j a_i a_j e^{2\pi i [v_{ij} t + \delta_{ij}]} (q^{ij}) \\ + \sum_i \int_0^{\infty} a_i \alpha(E) e^{2\pi i [v_{Ei} t + \delta_{Ei}]} (q^{Ei}) dE \\ + \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} \alpha(E) \alpha(\varepsilon) e^{2\pi i [v_{E\varepsilon} t + \delta_{E\varepsilon}]} (q^{E\varepsilon}) d\varepsilon dE. \end{array} \right.$$

Dabei sind die Größen  $q^{ik}$  — die Heisenbergschen Matrixelemente — bestimmt durch (die  $u_i u(E)$  seien normiert)

$$(57) \quad q^{ij} = \int q u_i u_j d\tau,$$

$$q^{Ei} = \lim_{\Delta \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta} \int q u_i \left[ \int_E^{E+\Delta} u(\eta) d\eta \right] d\tau,$$

was praktisch wohl immer geschrieben werden darf

$$q^{E\epsilon} = \int q u_i u(E) d\tau$$

$$q^{E\epsilon} = \lim_{\substack{\Delta E \rightarrow 0 \\ \Delta \epsilon \rightarrow 0}} \frac{1}{\Delta E \Delta \epsilon} \int_q \int_{\epsilon}^{E+\Delta E} u(\eta) d\eta \int_E^{E+\Delta E} u(\xi) d\xi d\tau.$$

Aus (56) geht in einfachster Weise, durch gliedweise Multiplikation mit dem zugehörigen  $4\pi^2 v_{ik}^2$  die Größe  $\ddot{M}_q$  hervor, welche für die Intensität der Ausstrahlung maßgebend ist. Nach der Elektrodynamik ist letztere gegeben durch

$$J = \frac{2}{3c^3} \ddot{M}^2.$$

Zerfällt nun  $\ddot{M}$  in ein Spektrum diskreter und kontinuierlicher Eigenschwingungen:

$$(58) \quad \ddot{M} = \sum A_i \cos 2\pi [v_i t + \delta_i] + \int_0^\infty A(v) \cos 2\pi [vt + \delta(v)] dv,$$

so ist es physikalisch auf eine einzige Weise sinnvoll, die ausgestrahlte Energie auf die verschiedenen diskreten und kontinuierlichen Frequenzen in Anrechnung zu bringen: Die Intensität der diskreten Linien ist proportional  $A_i^2$ , während im kontinuierlichen Bereich die Intensität, die auf ein Frequenzintervall zwischen  $v$  und  $v + dv$  entfällt, proportional  $A(v)^2 dv$  zu setzen ist. Für den letzteren Ansatz ist indessen wesentlich, daß das kontinuierliche Spektrum ähnlich (58) in der Skala der Schwingungszahlen vorliegt. Ist man durch die analytische Behandlung des Schwingungsvorgangs auf eine Eigenwertskala  $E$  geführt worden, die in beliebiger Funktionalbeziehung zur Skala der Schwingungszahlen steht

$$E = \varphi(v),$$

so gibt keineswegs das Quadrat der gefundenen Amplitude  $A(E)$  multipliziert mit dem Intervall  $\Delta E$ , die auf dieses entfallende Intensität! Man hat also nötigenfalls das Spektrum erst in die Skala der  $v$  umzurechnen.

In jedem Fall gehen die quadrierten Matrixelemente als ein Faktor in die Intensität ein, wir berechnen daher weiter

unten die zum Affinitätsspektrum gehörigen Größen  $|q^{\pm i}|^2$ . Man muß sich jedoch vor Augen halten, daß die Beobachtung möglicherweise eine Überlagerung vieler kontinuierlicher Spektren enthält, z. B. die kontinuierliche Absorption von Molekülen, die sich in verschiedenen Ausgangszuständen befinden. Das kommt in Formel (56) dadurch zum Ausdruck, daß vor dem Integralzeichen des mittleren Postens noch die Vorschrift zur Summenbildung steht. Ob die Überlagerung stattfindet und in welcher Weise, hängt analytisch ab von der Bestimmung der Koeffizienten  $a_i, \alpha(E)$  und der Phasen  $\delta$ , in denen überhaupt alle wesentlichen Bedingungen des Experiments stecken und ohne deren Diskussion jede Intensitätsaussage unvollständig bleibt. Das drängt sich bei der Betrachtung kontinuierlicher Spektren noch mehr auf, als im Fall des Linienspektrums, weil Emission und Absorption des kontinuierlichen Teils meist mit extrem aperiodischen Vorgängen verbunden sind, wie Dissoziation oder Assoziation des Moleküls und weil diese zu ihrer Beschreibung ganz charakteristische Amplituden- und Phasenbeziehungen erfordern.

Die quadrierten Matricelemente (57) führen bei näherer Ausrechnung auf Produkte der Art (30), oder, da nur die Bedeutung des Faktors  $\mathfrak{A}$  eine andere ist, auch auf (31).

Der Faktor  $\mathfrak{A}$  bedeutet jetzt

$$\sqrt{\mathfrak{A}} = C_2 \lim_{A \rightarrow 0} \frac{1}{A} \int \varrho^{\frac{k+k'}{2}+2} G_{i,n}(\varrho) \int_{\alpha}^{\alpha+A} \psi(A) G_{n'}(A, \varrho) dA d\varrho^{-1}$$

$$C_2 = r_0 \frac{(2\sqrt{-\Delta I_n})^{\frac{k+2}{2}}}{\sqrt{k+2l+1}}.$$

Die Integrationsfolge ist hier vertauschbar und dabei kommt der Grenzprozeß in Wegfall:

$$\sqrt{\mathfrak{A}} = C_2 \psi(\alpha) \int_0^{\infty} \varrho^{\frac{k+k'}{2}+2} G_{i,n}(\varrho) G_{n'}(\alpha, \varrho) d\varrho.$$

---

1) Es ist notwendig, den miteinander multiplizierten Eigenfunktionen verschiedene  $n$  und  $n' = n \pm 1$ , bzw.  $k$  und  $k'$  zuzuschreiben. Die gestrichenen Größen beziehen sich auf das Eigendifferential.

Wir benützen jetzt Formel (17') für  $G_{in}(\varrho)$ , ferner Formel (23) für  $G_n(\alpha, \varrho)$ . Schließlich kehren wir die Integrationsfolge in erlaubter Weise um und erhalten

$$\sqrt{A} = C_2 \psi(\alpha) C \oint (z - \sqrt{-A_{in}})^{k+l} (z + \sqrt{-A_{in}})^{-(l+1)} \cdot \\ \int_{-i\sqrt{\alpha}}^{+i\sqrt{\alpha}} \frac{i}{2} (\zeta - i\sqrt{\alpha})^{\frac{k'-1}{2} - \frac{i}{\kappa^2\sqrt{\alpha}}} (\zeta + i\sqrt{\alpha})^{\frac{k'-1}{2} - \frac{i}{\kappa^2\sqrt{\alpha}}} \cdot \\ \int_0^\infty \varrho^{\frac{k+k'}{2} + 2} e^{(z+\zeta)\varrho} d\varrho d\zeta dz.$$

Das innerste Integral (nach  $\varrho$ ) läßt sich auswerten, wenn man annimmt, daß der Realteil von  $(z + \zeta)$  negativ ist, was mit den beabsichtigten Integrationswegen wohl verträglich ist. Es wird

$$\left[ \frac{1}{-(z + \zeta)} \right]^{\frac{k+k'}{2} + 3} \Gamma\left(\frac{k+k'}{2} + 3\right)$$

Das nächste Integral gibt mit Benützung dieses Werts, wenn man es nach  $(z + \sqrt{-A_{in}})$  entwickelt

$$\Gamma\left(\frac{k+k'}{2} + 3\right) \sum_{\mu=0}^{\infty} \binom{\frac{k+k'}{2} + 2 + \mu}{\mu} (z + \sqrt{-A_{in}})^{\mu} J_{\mu},$$

$$(59) \quad J_{\mu} = \frac{i}{2} \int_{-i\sqrt{\alpha}}^{+i\sqrt{\alpha}} \frac{(\zeta - i\sqrt{\alpha})^{\frac{k'-1}{2} - \frac{i}{\kappa^2\sqrt{\alpha}}} (\zeta + i\sqrt{\alpha})^{\frac{k'-1}{2} + \frac{i}{\kappa^2\sqrt{\alpha}}}}{[-(\zeta - \sqrt{-A_{in}})]^{\frac{k+k'}{2} + 3 + \mu}} d\zeta.$$

Die Diskussion des Faktors  $J_{\mu}$  sparen wir uns noch auf und schreiten erst zur dritten Integration, das ist die Residuenbildung. Es ergibt sich, wenn auch noch die normierende Funktion  $\psi(\alpha)$  mit ihrem Wert (54) eingesetzt wird:

$$(60) \quad \mathfrak{A} = r_0^3 \cdot \frac{2^{k-k'+3}}{\pi} \cdot \frac{\sqrt{-A_{ln}}^{k+2}}{\sqrt{\alpha}^{k'} (k+2l+1) \binom{k+l}{l}} \cdot \frac{\Gamma\left(\frac{k+k'}{2}+3\right)^2}{\Gamma(k+1)} \cdot \frac{\prod_{t=0}^{\infty} \left(1 + \frac{1}{\alpha^t \alpha \left(\frac{k'+1}{2}+t\right)^2}\right)}{\Gamma\left(\frac{k'+1}{2}\right)^2 e^{\frac{\pi}{\alpha^2 \sqrt{\alpha}}}} \cdot e^{\frac{4\pi}{\alpha^2 \sqrt{\alpha}}} \cdot \left\{ \sum_{p=0}^l \binom{k+l}{l} \binom{\frac{k+k'}{2}+2+l-p}{l-p} (-2\sqrt{-A_{ln}})^{l-p} J_{l-p} \right\}^2.$$

Dem Faktor  $J_\mu$  läßt sich nun entweder mit  $\zeta = i\sqrt{\alpha}x$  eine reelle Gestalt geben:

$$(61) \quad J_\mu = \frac{-\sqrt{\alpha}^{k'} e^{\frac{-\pi}{\alpha^2 \sqrt{\alpha}}}}{2 \cdot (\sqrt{-A_{ln}})^{\frac{k+k'}{2}+3+\mu}} \cdot L_\mu,$$

$$L_\mu = \int_{-1}^{+1} \frac{(1-x^2)^{\frac{k'-1}{2}} \cos \chi(x)}{\left(1 + \frac{\alpha}{-A_{ln}} x^2\right)^{\frac{1}{2} \left(\frac{k+k'}{2}+3+\mu\right)}} dx,$$

$$\chi(x) = \frac{1}{x^2 \sqrt{\alpha}} \ln \frac{1+x}{1-x} + \left(\frac{k+k'}{2}+3+\mu\right) \arctg \sqrt{\frac{\alpha}{-A_{ln}}} x.$$

Dies Integral stellt sich aber als schwer abschätzbar heraus und ist nur mitgeteilt, weil es für allgemeine Zahlen  $k, k'$  Geltung hat.

Andererseits läßt sich in einem Spezialfall das Integral (59) auf komplexem Weg auswerten; wenn nämlich die ohnehin großen Zahlen  $k'$  und  $\frac{k+k'}{2}$  ganzzahlig sind. Das gestattet wohl auch eine Abschätzung für den allgemeineren Fall.<sup>1)</sup> Der

1) Man kann Bedenken haben, ob diese Abschätzung gerechtfertigt ist, da durch Wahl der Molekülkonstanten  $\alpha$  wohl eine der beiden Größen  $k$  oder  $k'$ , niemals aber beide ganzzahlig gemacht werden können. Doch ist der Spezialfall ganzzahliger Größen  $k$  deshalb von besonderem Interesse, weil das Problem des Wasserstoffatoms — nur mit veränderter Bedeutung aller Konstanten — gerade in ihm enthalten ist.



Integrand besitzt dann nur Verzweigungen in  $\zeta = \pm i\sqrt{a}$  und zwar solche, daß durch *einen* die beiden Punkte verbindenden Verzweigungsschnitt die Eindeutigkeit der Funktion hergestellt

werden kann. Fügt man nun zu dem Integral  $\int$  noch

$$e^{2\pi i \gamma_1} \int_{+i\sqrt{a}}^{-i\sqrt{a}} = \mp e^{\frac{2\pi}{\kappa^2 \sqrt{a}}} \int_{-i\sqrt{a}}^{+i\sqrt{a}}$$

hinzu (das obere Vorzeichen gilt, wenn  $k'$  ungerade, das untere, wenn es gerade ist), so erhält man ein Integral über einen vollen Umlauf um den Verzweigungsschnitt im positiven Sinn, das sich auf negative Umläufe um die Pole  $\zeta = \sqrt{-A_{ln}}$  und  $\zeta = \infty$  reduzieren läßt. Daher kommt

$$(62) \quad J_\mu = \frac{\pi}{1 \mp e^{\frac{2\pi}{\kappa^2 \sqrt{a}}}} \left[ \frac{\Re(\sqrt{-A_{ln}}) + \Re(\infty)}{2\pi i} \right].$$

Das durch  $2\pi i$  geteilte Residuum im Punkt  $\zeta = +\sqrt{-A_{ln}}$  ergibt sich mit den Abkürzungen  $k_\mu = \frac{k+k'}{2} + 2 + \mu$

$$\lambda = \frac{a}{-A_{ln}}, \quad a = \frac{1}{\kappa^2 \sqrt{a}}, \quad w = e^{i 2 \arctg \sqrt{\lambda}}$$

zu

$$(63) \quad \begin{cases} \frac{\Re(\sqrt{-A_{ln}})}{2\pi i} = -\sqrt{-A_{ln}}^{k'-1-k_\mu} (1+\lambda)^{\frac{k'-1-k_\mu}{2}} e^{-2a \arctg \sqrt{\lambda}} \\ \cdot (-1)^{k_\mu} \sum_{p=0}^{k_\mu} \binom{\frac{k'-1}{2} - ia}{p} \binom{\frac{k'-1}{2} + ia}{k_\mu - p} w^{-\frac{k_\mu}{2} + p} \end{cases}$$

Solange wie beim Molekülproblem die Größen  $k$  große Zahlen sind, ist das eine sehr umständliche Formel. Man wird deshalb vorziehen, ihr die geschlossene Form eines hypergeometrischen Polynoms zu geben:

$$\begin{aligned} & -\sqrt{-A_{ln}}^{k'-1-k_\mu} (1+\lambda)^{\frac{k'-1-k_\mu}{2}} e^{-2a \arctg \sqrt{\lambda}} \\ & \cdot (-1)^{k_\mu} \left( \frac{\frac{k'-1}{2} + ia}{k_\mu} \right) w^{-\frac{k_\mu}{2}} \\ & F\left(-\frac{k'-1}{2} + ia, -k_\mu, \frac{k'-1}{2} - k_\mu + 1 + ia; w\right). \end{aligned}$$

Mit Hilfe der folgenden Transformationsformel für die hypergeometrische Reihe<sup>1)</sup>

$$F(\alpha \beta \gamma; x) = \frac{\Gamma(\gamma) \Gamma(\gamma - \alpha - \beta)}{\Gamma(\gamma - \alpha) \Gamma(\gamma - \beta)} F(\alpha, \beta, \alpha + \beta - \gamma + 1; 1 - x) \\ + \frac{\Gamma_2(\gamma) \Gamma(\alpha + \beta - \gamma)}{\Gamma(\alpha) \Gamma(\beta)} (1 - x)^{\gamma - \alpha - \beta} \\ F(\gamma - \alpha, \gamma - \beta, \gamma - \alpha - \beta + 1, 1 - x)$$

gewinnt man zunächst ein neues hypergeometrisches Polynom, von dem sich aber herausstellt, daß es bei den angenommenen Konstantenwerten nur aus  $k_\mu - (k' - 1)$  Gliedern besteht. Man findet

$$(64) \left\{ \begin{aligned} \frac{\Re \sqrt{(-A_{l_n})}}{2 \pi i} &= - \sqrt{-A_{l_n}}^{k' - 1 - k_\mu} (1 + \lambda)^{\frac{k' - 1 - k_\mu}{2}} e^{-2 \alpha \arctan \sqrt{\lambda}} \\ &\cdot w^{\frac{-k_\mu}{2}} \sum_{p=k'}^k \left( \frac{k' - 1}{2} - i \alpha \right) \binom{k_\mu - k'}{k_\mu - p} (1 - w)^p. \end{aligned} \right.$$

Übrigens ist bei der Ableitung vorausgesetzt, daß  $k_\mu > k' - 1$  sei (sonst wird man auf eine nicht abbrechende hypergeometrische Reihe geführt). Das ist beim vorliegenden Problem erfüllt, wie man aus (13) und dem Auswahlprinzip  $n = n' \pm 1$  entnehmen kann.

Aus diesem Grunde verschwindet auch das Residuum in  $\zeta = \infty$ ; es würde nur dann einen von Null verschiedenen Beitrag liefern, wenn  $k' - 1 \geq k_\mu$  wäre. Die Bestimmung von  $J_n$  ist also mit Formel (64) abgeschlossen.

Wir gehen daran, die Größenordnung des erhaltenen Resultats abzuschätzen. Um eine bestimmte Vorstellung festzuhalten, denken wir uns die Verhältnisse eines Absorptionsspektrums, also  $l = 0$ .  $-A_{l_n}$  entspricht dem Grundzustand des Moleküls, oder einem benachbarten und ist nach Formel (16) sehr nahe gleich  $1/x^2$ . Ferner sind die Zahlen  $kk'k_\mu$  nach (13) sämtlich nahe gleich  $2/x$ . Wir interessieren uns in erster Linie für den Beginn des kontinuierlichen Spektrums und setzen daher  $\alpha \ll -A_{l_n}$ , d. h. wir betrachten eine Spektralbreite, die zwar immer noch beträchtlich sein kann, aber, in Schwingungszahlen gemessen, klein ist gegenüber der theore-

1) Vgl. z. B. O. Perron, Sitzgeber. d. Heidelberger Akad. 1916, 9. Abh.

tischen Breite<sup>1)</sup> des Bandenlinienspektrums (das ist der durch  $h$  geteilten Dissoziationsarbeit). Es ist also der Bruch

$$\lambda = \frac{\alpha}{-A_{in}} \ll 1$$

und

$$1 - w \text{ nahe} = i 2 \sqrt{\lambda},$$

dagegen

$$\alpha = \frac{1}{x \sqrt{\lambda}} \gg \frac{k' - 1}{2}.$$

Ferner kommt für jede Potenz von  $w$  in (64) als Faktor wesentlich nur *dasjenige* Glied in Betracht, das die höchste Potenz von  $\alpha$  enthält. Man kann die Summe (64) daher auf den Posten mit  $p = k_\mu$  beschränken und die untere Zeile in jener Formel einfach schreiben

$$w^{\frac{-k_\mu}{2}} \frac{(-i\alpha)^{k_\mu}}{k_\mu!} (1-w)^{k_\mu}.$$

Das ist aber gleich

$$\frac{1}{k_\mu!} \left[ i\alpha \left( e^{i\sqrt{\lambda}} - e^{-i\sqrt{\lambda}} \right) \right]^{k_\mu} = \frac{1}{k_\mu!} \left[ \frac{-2}{x} \right]^{k_\mu}.$$

Oder mit Benützung der Stirlingschen Formel für  $k_\mu!$

$$\sqrt{\frac{x}{2}} \left[ \frac{x}{2} \right]^{k_\mu} e^{k_\mu} \cdot \left[ \frac{-2}{x} \right]^{k_\mu}.$$

Ferner ist der Faktor  $e^{-2\alpha \arctg \sqrt{\lambda}}$  einfach

$$= e^{-\frac{2}{x}} = e^{-k_\mu}.$$

Daher ergibt sich als Wert von (64)

$$(65) \quad \frac{\Re(\sqrt{-A_{in}})}{2\pi i} \sim (-1)^{k_\mu+1} \sqrt{-A_{in}^{k'-1-k_\mu} \cdot x^{1/2}}.$$

Der Vorstellung des Absorptionsspektrums entsprechend setzen wir ferner  $l = p = 0$

$$k_0 = \frac{k+k'}{2} + 2.$$

Nach (62) und (65) wird

$$J_0^2 \sim \frac{x}{4\pi} \sqrt{-A_{in}^{k'-k-6}} e^{x^2 \sqrt{\alpha}}$$

und geht als einziges Glied in die Summe von (60) ein.

1) Auf die Rotations- und erste Rotationsschwingungsbande entfällt davon nur etwa  $1/30$ .

Die Größenordnung der übrigen Faktoren dort schätzen wir wie folgt ab:

$$\frac{2^{k-k'+3}}{\pi} \sim 1.$$

$$\frac{\sqrt{-A_{\ln}}^{k+2}}{\sqrt{\alpha}^{k'}(k+2l+1)\binom{k+l}{l}} \cdot J_0^2 \sim \lambda^{-\frac{k'}{2}} x^6 e^{-\frac{4\pi}{x^2\sqrt{\alpha}}}.$$

$$\frac{\Gamma\left(\frac{k+k'}{2}+3\right)^2}{\Gamma(k+1)} \sim \Gamma\left(\frac{k+k'}{2}+3\right) \cdot k^{\frac{k'-k}{2}+2}.$$

Für die Gammafunktion benützen wir, da  $\left(\frac{k+k'}{2}+3\right)$  eine große Zahl ist, die Stirlingsche Näherungsformel für die Fakultäten:

$$\Gamma(N+1) \sim \left(\frac{N}{e}\right)^N \sqrt{N}$$

und erhalten weiterhin

$$\Gamma\left(\frac{k+k'}{2}+3\right) \cdot k^{\frac{k'-k}{2}+2} \sim x^{-k'-\frac{1}{2}} \left(\frac{2}{e}\right)^{k'}.$$

$$\left\{ \frac{\prod_{t=0}^{\infty} \left(1 + \frac{1}{x^4 \alpha \left(\frac{k'+1}{2} + t\right)^2}\right)}{\Gamma\left(\frac{k'+1}{2}\right)^2 e^{\frac{\pi}{x^2\sqrt{\alpha}}}}, \right.$$

läßt sich für ganzzahliges  $\frac{k'+1}{2}$  ausrechnen, weil in diesem Fall das unendliche Produkt gleich ist

$$\prod_{t=0}^{\infty} ( ) = \frac{e^{\frac{\pi}{x^2\sqrt{\alpha}}} - e^{-\frac{\pi}{x^2\sqrt{\alpha}}}}{\frac{k'-1}{2}} \sim e^{\frac{\pi}{x^2\sqrt{\alpha}}} (x^2 \lambda)^{\frac{k'}{2}} \Gamma\left(\frac{k'+1}{2}\right)^2.$$

$$\frac{2\pi}{x^2\sqrt{\alpha}} \prod_{n=1}^{\infty} \left(1 + \frac{1}{x^4 \alpha n^2}\right)$$

Der Wert des ganzen Bruches ist also

$$\sim x^{k'} \lambda^{\frac{k'}{2}}.$$

Man findet daher für die Größenordnung von  $\mathfrak{A}$

$$(66) \quad \mathfrak{A} \sim r_0^2 x^{1/2} \left(\frac{2}{e}\right)^{k'}.$$

(Dabei ist  $\alpha \sim 10^{-2}$ ,  $k' \sim 200$ . Nimmt man genau diese Werte, so kommt man etwa auf die Intensität der 15. Rotationsschwingungsbande, nur kontinuierlich verteilt.)

Als wichtigste Eigenschaft dieses Ergebnisses sei hervor-  
gehoben, daß der Intensitätsfaktor in erster Näherung von  $\alpha$   
unabhängig ist, und mit einem nahezu konstanten Wert zu Be-  
ginn des kontinuierlichen Spektrums einsetzt, das daher eine  
scharfe Kante besitzen sollte. Im übrigen dürfen aus der vor-  
liegenden Rechnung nur qualitative Schlüsse gezogen werden,  
denn sie ruht wesentlich auf der Kratzerschen Hilfsvorstellung,  
daß die Abstoßungskräfte der Atome proportional  $1/r^3$  sind,  
was sicher für die oberen Eigenschwingungen zu falschen  
Resultaten führt. Ferner wird es für Zustände, welche der  
Dissoziation des Moleküls nahekommen, auch grundsätzlich  
unzulässig sein, die „Elektronenterme“ zu vernachlässigen. Und  
schließlich sind wir zu der obigen Abschätzung nur durch die  
Annahme der Ganzzahligkeit der Größen  $k$  gelangt. Das ist  
deshalb bedenklich, weil nach Formel (65) das Vorzeichen der  
Funktion  $J_\mu$  bei Änderung von  $k_\mu$  um 1 wechselt. Das stört  
nicht beim Wasserstoffatomproblem, dessen Matricelemente in  
einer besonderen Note mitgeteilt werden, könnte hier aber das  
Resultat erheblich beeinflussen. Das Ergebnis dieses Para-  
graphen möge also mehr in der methodischen Durchführung  
der Rechnung als in ihren quantitativen Aussagen gesehen  
werden.

Zum Schluß sei wiederholt dem *International Education  
Board* für seine Unterstützung gedankt, die zur Durchführung  
dieser Arbeit wesentlich beigetragen hat.

(Eingegangen 9. Juli 1926)

---

### 5. Die Feinstruktur von Xenon- und Kryptonlinien; von E. Gehrcke und L. Janicki

(Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt)

Über die Feinstruktur der Xenonlinien ist bisher nichts bekannt; über die der Kryptonlinien hat Pérard<sup>1)</sup> einige Angaben veröffentlicht. Es soll hiernach die grüne und gelbe Kryptonlinie je zwei Trabanten besitzen.

Wir waren in der Lage, zwei von der Osram A.-G. hergestellte Bogenlampen mit Alkalikathoden und Edelgasfüllung zur Untersuchung der Feinstruktur der Xenon- und Kryptonlinien benutzen zu können. Die Lampen wurden bei 200 Volt mit 0,5 bis 0,7 Ampere gebrannt; gezündet wurde durch Induktionssto  . Die eine Lampe zeigte das Xenonspektrum und daneben lichts  wach wenige Kryptonlinien, die andere Lampe zeigte lichtstark die Kryptonlinien neben einigen Xenonlinien.

Ferner benutzen wir selbsthergestellte Geisslerröhren mit Kapillaren von 1 mm bzw. 3 bis 4 mm, die mit reinem Xenon bzw. Krypton gef  llt und durch einen kleinen Induktor betrieben wurden. Diese Gase hat uns die Linde A.-G.-München in dankenswerter Weise zur Verfügung gestellt.<sup>2)</sup>

Die Spektren wurden mit einem Spektrographen (Glasoptik) aufgenommen und die Wellenlängen bestimmt; ferner wurde in bekannter Weise der Spektrograph mit einem Interferenzspektroskop von Lummer-Gehrcke kombiniert. Hierbei befand sich die Lichtquelle in etwa 30 cm Entfernung von der planparallelen Platte; das durch diese tretende Licht durchsetzte eine korrigierte Linse von 41 cm Brennweite, so daß

1) A. Pérard, Comptes Rendus 176. S. 1060. 1923.

2) Der Linde A.-G., Höllriegelskreuth bei München, ebenso der Osram A.-G., Berlin, und insbesondere den Herren Dr. Skaupy und Dr. Ewest möchten wir auch an dieser Stelle unseren besten Dank für ihre sehr wertvolle Unterstützung aussprechen.

auf dem Spalt des Spektrographen die Interferenzen erzeugt wurden, die nun in der Kassette des Spektrographen, zu einem Spektrum ausgebreitet, photographiert werden konnten. Durch Diaphragmen, die zwischen die planparallele Platte und die Lampe gesetzt waren, wurden Temperatureinflüsse vom optischen Apparat praktisch ferngehalten. — Die Expositionszeiten betrugen für die starken Linien 30 Minuten und wurden bis zu 24 Stunden ausgedehnt, um auch die schwächsten Linien zu erhalten. — An planparallelen Platten benutzen wir zwei, schon seit Jahren im Besitz der P. T. R. befindliche und zu den verschiedensten Untersuchungen verwendete, von der Firma A. Hilger, London; die Dicken betrugen 4,6247 bzw. 9,7007 mm.

### 1. Xenon

Es wurden folgende Xenonlinien auf Feinstruktur untersucht<sup>1)</sup>:

6768	5895,01	4697,17	4376,11 <sup>2)</sup>
6727,90	5875,02	4691,13	4358,51
6504,1	5823,98	4683,83	4203,87
6498,7	5028,42	4668,32	4193,70
6487,74	4923,28	4658,94	4193,19
6472,82	4916,63	4612,06	4135,27
6469,70	4843,44	4582,89	4116,25
6318,06	4829,87 <sup>2)</sup>	4524,83	4109,84
6198,30	4807,19	4501,13	4078,94
6182,44	4792,77	4385,97	
6179,6	4734,30	4384,12	

Unter obigen Linien hatten folgende beiden Trabanten:

	Intensität (Hauptlinie = 1)	Dünne Platte Ångström-Einheiten	Dicke Platte
λ 4734,30 {	$\frac{1}{10}$ $\frac{1}{3}$	— 0,0249 + 0,0177	— 0,0258 + 0,0174
λ 4501,13 {	$\frac{1}{20}$ $\frac{1}{3}$ $\frac{1}{5}$	— 0,043 — 0,0225 + 0,0306	{ Überlagerung mit + 0,0306 — 0,0225 { Überlagerung mit — 0,043

1) Die Wellenlängen des X und Kr sind zum Teil den Messungen von Pérard a. a. O., zum Teil denen von Merrill, Scientific Papers of the Bureau of Standards Nr. 345. S. 251. 1919 und von Baly, Philosophical Transactions A 202. S. 183. 1904 entnommen.

2) Diese Linie gehört möglicherweise dem Krypton, nicht dem Xenon an.

Alle übrigen Linien, mit Ausnahme dieser beiden, erschienen im Interferenzspektroskop einfach und symmetrisch. — Diese Ergebnisse waren vollkommen gleichartig für die Osram-Bogenlampe wie für die Geisslerröhren.

## 2. Krypton

Es wurden folgende Kryptonlinien auf Feinstruktur untersucht:

5870,9154	4671,40	4453,95	4351,48
5570,2892	4624,48	4400,11	4319,57
5562,22	4502,89	4376,11 <sup>1)</sup>	4318,67
4829,90 <sup>1)</sup>	4463,71	4362,83	4273,95

Alle diese Linien erschienen in beiden Planparallelplatten einfach und symmetrisch. Insbesondere gilt dies auch für die starken Linien 5871 und 5570.

Die grüne Linie 5570 wurde noch besonders eingehend mit Fabry-Perrot-Etalons von 1, 2 und 5 cm Plattenabstand untersucht; auch hierbei zeigten aber die Photographien weder Trabanten noch eine Unsymmetrie der Struktur, auch nicht bei Registrierung der Photogramme mit Koch-Goosschem Registrierphotometer. Dasselbe Ergebnis zeigten Interferenzpunkte, die durch Kreuzen eines Fabry-Perrot-Etalons von 2 cm Dicke mit der obengenannten 9-mm-Platte von Hilger erzeugt waren. Auch bei starker Überexposition zeigten sich die von Pérard angegebenen Trabanten nicht, die übrigens um mehrere Å.-E. von der Hauptlinie entfernt sein sollen und daher schon mit Prismen oder Gittern nachweisbar sein müßten. Die Linie 5562,22, welche lichtschwach ist und von Pérard als Trabant angesprochen wird, war in unseren Versuchen prismatisch von der Hauptlinie getrennt.

Charlottenburg, Physikalisch-Technische Reichsanstalt,  
30. Juli 1926.

1) Diese Linie gehört möglicherweise dem Xenon, nicht dem Krypton an.

(Eingegangen 2. August 1926)



ien

er-

m-

er-

ten

die

end

and

der

icht

nem

enz-

von

ger

sich

rens

und

sein

von

7er-

talt,

dem